

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

HUDISON LOCH HASKEŁ

**DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA DE ENSAIO NÃO DESTRUTIVO  
PARA QUANTIFICAÇÃO DE FASES DELETÉRIAS EM AÇOS INOXIDÁVEIS  
DUPLEX BASEADO NA TÉCNICA DE VOLTAMETRIA LINEAR**

CURITIBA

2017

HUDISON LOCH HASSEL

**DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA DE ENSAIO NÃO DESTRUTIVO  
PARA QUANTIFICAÇÃO DE FASES DELETÉRIAS EM AÇOS INOXIDÁVEIS  
DUPLEX BASEADO NA TÉCNICA DE VOLTAMETRIA LINEAR**

Tese apresentada como requisito parcial à obtenção de grau de Doutor em Ciências, Área de Concentração em Engenharia e Ciência dos Materiais, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais (PIPE) da Universidade Federal do Paraná (UFPR).

Orientador: Prof. Dr. Haroldo de Araújo Ponte

CURITIBA

2017

---

H349d

Haskel, Hudson Loch

Desenvolvimento de metodologia de ensaio não destrutivo para quantificação de fases deletérias em aços inoxidáveis duplex baseado na técnica de voltametria linear / Hudson Loch Haskel. – Curitiba, 2017.  
165 f. : il. color. ; 30 cm.

Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas,  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2017.

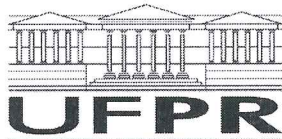
Orientador: Haroldo de Araújo Ponte.

1. Fase sigma. 2. Fase chi. 3. Aço inoxidável duplex. 4. Voltametria linear. I. Universidade Federal do Paraná. II. Ponte, Haroldo de Araújo. III. Título.

CDD: 669.142

---





ATA Nº87

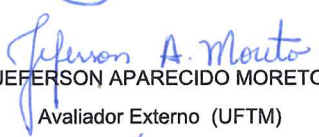
## ATA DE SESSÃO PÚBLICA DE DEFESA DE DOUTORADO PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

No dia trinta de Março de dois mil e dezessete às 09:30 horas, na sala de Atos, Setor de Tecnologia, foram instalados os trabalhos de arguição do doutorando **HUDISON LOCH HASKEL** para a Defesa Pública de sua tese intitulada **DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA DE ENSAIO NÃO DESTRUTIVO PARA QUANTIFICAÇÃO DE FASES DELETÉRIAS EM AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX BASEADO NA TÉCNICA DE VOLTAMETRIA LINEAR**. A Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS da Universidade Federal do Paraná, foi constituída pelos seguintes Membros: HAROLDO DE ARAÚJO PONTE (UFPR), PAULO CESAR BORGES (UTFPR), JEFERSON APARECIDO MORETO (UFTM), SILVIO FRANCISCO BRUNATTO (UFPR), ANA SOFIA CLÍMACO MONTEIRO DE OLIVEIRA (UFPR). Dando início à sessão, a presidência passou a palavra ao discente, para que o mesmo expusesse seu trabalho aos presentes. Em seguida, a presidência passou a palavra a cada um dos Examinadores, para suas respectivas arguições. O aluno respondeu a cada um dos arguidores. A presidência retomou a palavra para suas considerações finais e, depois, solicitou que os presentes e o doutorando deixassem a sala. A Banca Examinadora, então, reuniu-se sigilosamente e, após a discussão de suas avaliações, decidiu-se pela APROVAÇÃO do aluno. O doutorando foi convidado a ingressar novamente na sala, bem como os demais assistentes, após o que a presidência fez a leitura do Parecer da Banca Examinadora. Nada mais havendo a tratar a presidência deu por encerrada a sessão, da qual eu, HAROLDO DE ARAÚJO PONTE, lavrei a presente ata, que vai assinada por mim e pelos membros da Comissão Examinadora.

CURITIBA, 30 de Março de 2017.


  
HAROLDO DE ARAÚJO PONTE  
Presidente da Banca Examinadora (UFPR)

  
PAULO CESAR BORGES  
Avaliador Externo (UTFPR)

  
JEFERSON APARECIDO MORETO  
Avaliador Externo (UFTM)

  
SILVIO FRANCISCO BRUNATTO  
Avaliador Interno (UFPR)

  
ANA SOFIA CLÍMACO MONTEIRO DE OLIVEIRA  
Avaliador Interno (UFPR)

  
Prof. Dr. César Augusto Daltro  
Coordenador do PIPE  
Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia e Ciência dos Materiais  
Universidade Federal do Paraná



## **AGRADECIMENTOS**

Gostaria de agradecer, a todos que de alguma forma tiveram alguma contribuição para a realização deste trabalho. Entretanto, não poderia começar este capítulo agradecendo senão àqueles que desde sempre me incentivaram, apoiaram e ensinaram valores os quais por muitas vezes faltam na vida acadêmica, aos meus pais, obrigado por tudo. Gostaria de agradecer também as minhas irmãs por todo carinho e apoio e a minha Rosane pela paciência, carinho e apoio em momentos difíceis.

Ao meu orientador, professor Haroldo Ponte, por abrir as portas do seu laboratório para que eu pudesse dar continuidade aos meus estudos.

À minha “Advogada de defesa” (assim chamada pelos membros da banca) Luciana Schmidlin Sanches, por toda paciência nas inúmeras discussões que por muitas vezes se estendiam por horas e iam muito além dos conteúdos desse trabalho.

À professora visitante, Renata Valt pela amizade e ajuda sempre que solicitada.

Aos professores da banca: Silvio Brunatto, Ana Sofia Clímaco Monteiro d’Oliveira, Paulo Cesar Borges e em especial ao meu conterrâneo Jéferson Aparecido Moreto pelas contribuições fornecidas.

Ao pesquisador visitante Sten Wessman pelas contribuições nas realizações das simulações computacionais via thermocalc.

Ao brother de sempre Ederson Pauletti, por todo companheirismo durante todos esses anos de vida acadêmica.

Aos habitantes da república “bodega verde” pelos momentos de descontração que por muitas vezes eram a alegria do dia.

Ao centro de microscopia eletrônica da UFPR.

Ao laboratório de Engenharia de Superfícies da UFPR em nome da professora Ana Sofia pela disponibilização do espaço para preparação de amostras.

Aos colegas de laboratório, Raquel, Simone, Alberto, Larissa, Luciane, Pedro, Amanda Broska, Thais e Adalberto pela amizade.

Ao grupo dos “Bolsistas CAPES” por todas as discussões a respeito dos mais variados assuntos que sempre se estendiam madrugada adentro permitindo compartilhar relatos da vida acadêmica diminuindo a sensação de solidão.

A CAPES – Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível superior pelo apoio financeiro que tornou possível a realização deste trabalho.

Ao programa PRH-24 em nome professora Maria José pelo auxílio financeiro para a realização desta pesquisa.

## RESUMO

Os aços inoxidáveis, em especial os aços com alto teor de cromo, tais como os aços inoxidáveis duplex apresentam um problema relacionado à precipitação de fases intermetálicas quando sujeitos a gradientes de temperatura, tal como na soldagem. Estas fases são prejudiciais às propriedades mecânicas e de resistência à corrosão, o que leva a necessidade de monitorá-las. Desta maneira o objetivo deste trabalho é a utilização da técnica de Voltametria de Varredura Linear visando a criação de uma nova metodologia de Ensaio Não Destrutivo (END) para a determinação de pequenos teores de fases deletérias. Amostras do aço inoxidável duplex UNS S 31803 foram submetidas ao tratamento térmico de envelhecimento a 870°C em intervalos de tempo variando de 0 a 60 minutos, de modo a precipitar diferentes quantidades de fases intermetálicas. Estas amostras foram analisadas por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e por Microscopia Óptica (MO) utilizando ataque eletrolítico com diferentes reagentes: KOH, NaOH e ácido oxálico, todos conhecidos por revelar seletivamente as fases intermetálicas, para quantificação em área superficial foi utilizado o ataque efetuado com KOH. Simulações empregando os softwares *thermocalc* e DICTRA foram realizadas para estimar as quantidades de fase sigma por difusão a partir da ferrita, os resultados obtidos foram comparados com os obtidos por metalografia quantitativa. As análises de voltametria foram realizadas utilizando os mesmos eletrólitos para o ataque metalográfico, em especial o hidróxido de sódio KOH, em diferentes concentrações, variando de 0,3; 0,5; 0,7; 1; 2 e 3 mol/L, numa faixa de potencial de -0,7 a 0,7V, nas velocidades de varredura de 1; 2; 5 e 10 mV/s. Duas células eletrolíticas foram instrumentadas, sendo que a primeira foi utilizada para verificar a sensibilidade da técnica perante a diminuição da área do eletrodo de trabalho e para a determinação dos parâmetros de controle (velocidade de varredura e concentração). Uma segunda célula foi instrumentada visando melhorar a precisão da metodologia de ensaio, o que permitiu um estudo mais aprofundado dos fenômenos eletroquímicos envolvidos. Os resultados das caracterizações microestruturais foram relacionados com os parâmetros de análise eletroquímicos: densidade de corrente e densidade de carga, e por meio da variação dos parâmetros de controle a técnica foi otimizada, sendo possível detectar com precisão teores de fases deletérias de até 0,2% em área.

Palavras-chave: Fase sigma. Fase chi. Ensaio não destrutivo. Aço inoxidável duplex. Voltametria linear.

## ABSTRACT

Stainless steels, especially high chromium steels such as Duplex Stainless Steels (DSSs), have a problem related to the precipitation of intermetallic phases when subjected to temperature gradients, such as in welding. These phases are detrimental to the mechanical properties and corrosion resistance, which leads to the need to monitor them. In this way, the aim of this study is the use of Linear Scanning Voltammetry (LSV) technique aiming the creation of a new methodology of Non Destructive Testing (NDT) for the determination of small levels of deleterious phases. Samples of the DSS UNS S 31803 were subjected to the aging thermal treatment at 870°C in time intervals ranging from 0 to 60 minutes in order to precipitate different amounts of intermetallic phases. These samples were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM) and Optical Microscopy (OM) using electrolytic etching with different reagents: KOH, NaOH and oxalic acid, all known to reveal selectively intermetallic phases in DSSs structure. For surface area quantification the KOH electrolytic etching was used. Simulations using the thermocalc and DICTRA softwares were performed to estimate the sigma phase amount by diffusion from the ferrite, the results obtained were compared with those obtained by quantitative metallography. The voltammetry analyzes were carried out using the same electrolytes for the electrolytic etching, in special the sodium hydroxide KOH, in different concentrations from 0,3; 0,5; 0,7; 1; 2 e 3 mol/L mol/L, in a potential range of -0.7 to 0.7 V at scan rates from 1; 2; 5 e 10 mV/s. Two electrolytic cells were instrumented, and the first one was used to verify the sensitivity of the technique to decrease the working electrode area and to determine the control parameters (scan rate and electrolyte concentration). A second cell was instrumented to improve the accuracy of the test methodology, allowing a more in-depth study of the electrochemical phenomena involved. The results of the microstructural characterization were related to the electrochemical analysis parameters: Current density and charge density, and by means of the control parameters variation the technique was optimized, being possible to detect accurately levels of deleterious phases of up to 0.2% in area.

Keywords: Sigma phase. Chi phase. Non-destructive testing. Duplex stainless steel. Linear sweep voltammetry.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 2. 1:	Diagramas de fases dos sistemas: a) Ferro-Cromo, b) Ferro-Níquel.....	22
Figura 2. 2:	Diagrama Pseudobinário Fe-Cr-Ni em uma seção de ferro constante em 70%.....	24
Figura 2. 3:	Diagrama de Schaeffler.....	25
Figura 2. 4:	Redução na tenacidade ao impacto do aço UNS S32760 devido a presença de fase sigma.....	27
Figura 2. 5:	Diagrama Tempo-Temperatura, transformação (TTT) e Transformação sob Resfriamento Contínuo para o aço inoxidável duplex UNS S31803 (curvas sobrepostas). As taxas de resfriamento são 0.23, 0.11, 0.07 e 0.04°C/s, respectivamente.....	28
Figura 2. 6:	Variação do coeficiente de difusão do cromo na ferrita e na austenita com a temperatura. ....	29
Figura 2. 7:	Fases presentes em equilíbrio para o aço UNS S31803 segundo simulações do <i>Thermocalc</i> . ....	30
Figura 2. 8:	Diagrama TTT esquemático ilustrando a dupla curva em C e os possíveis mecanismos distintos de precipitação de fase sigma. ....	33
Figura 2. 9:	Representação esquemática dos picos obtidos no ensaio de EPR -DL.....	38
Figura 2. 10:	Variáveis que podem influenciar a reação que ocorre na superfície do eletrodo. ....	41
Figura 2. 11:	Representação esquemática mostrando a densidade de corrente uniforme para eletrodos planares e esférico / semi-esférico e a combinação de ambas gerando uma não uniformidade para o microeletrodo. ....	42
Figura 4. 1:	Configuração de cortes para retirada das amostras em diferentes seções do material. ....	52
Figura 4.2:	Representação esquemática do aparato experimental utilizado para a realização das medidas de voltametria linear.....	53
Figura 4. 3:	Representação esquemática da célula eletrolítica adaptada com ponteira de pipeta.....	54
Figura 4. 4:	Projeto da célula eletrolítica utilizada para realização das medidas de voltametria linear. ....	55
Figura 4. 5:	Processos envolvidos na formação de um filme de óxido durante uma medida de voltametria.....	56
Figura 4. 6:	Metodologia adotada para o cálculo da densidade de carga. a) Ajuste da linha de base e potenciais e densidade de corrente de pico, b) curva após a subtração da linha de base e integração até a metade do pico. ....	57
Figura 5. 1:	Microestrutura do aço UNS S31803 sob diferentes condições de tratamento térmico de envelhecimento a 870°C. (Ataque: KOH 10%, 2 V, 60 s) .....	60
Figura 5. 2:	Quantidade de fases deletérias em função do tempo de tratamento térmico obtidas para a seção de superfície do aço UNS S 31803 após ataque eletrolítico com KOH 10%. ....	61

Figura 5. 3:	Microestrutura do aço UNS S31803 sob diferentes condições de tratamento térmico de envelhecimento a 870°C. (Ataque: NaOH, 10 mol/L, 15 s, 16 V). .....	62
Figura 5. 4:	Microestrutura do aço UNS S31803 sob diferentes condições de tratamento térmico de envelhecimento a 870°C. (Ataque: ácido oxálico, 10%, 30 s). .....	63
Figura 5. 5:	Microestruturas do aço UNS S 31803 envelhecido isotermicamente a 870, imagens por microscopia eletrônica de varredura fornecendo contraste por número atômico. Análises realizadas sem ataque. Setas brancas: fase sigma, setas vermelhas: fase chi, setas azuis: austenita secundária. ....	66
Figura 5. 6:	Microestrutura do aço UNS S 31803 e diferentes condições de tratamento térmico de envelhecimento a 870°C por microscopia eletrônica de varredura. (Ataque com KOH 10%, 2 V e 60 s). ....	67
Figura 5. 7:	Microestrutura do aço UNS S 31803 e diferentes condições de tratamento térmico por microscopia eletrônica de varredura. (Ataque NaOH 10 mol/L, 16 V e 15 segundos). a) imagens por elétrons retroespalhados. b) imagens por elétrons secundários. ....	69
Figura 5. 8:	Mapeamento por EDS do aço UNS S 31803 envelhecido isotermicamente a 870°C por 25 minutos (amostra 6). ....	70
Figura 5. 9:	Variação do percentual (em peso) dos elementos de liga em cada fase no aço UNS S 31803, análise realizada por espectroscopia de energia dispersiva (EDS). À esquerda é apresentada a variação dos elementos e à direita é apresentada a região das amostras onde foram realizados os EDS pontuais. ....	73
Figura 5. 10:	Variações no teor de cromo e molibdênio na ferrita presente no aço UNS S 31803 envelhecido isotermicamente a 870°C. Percentual (em peso) obtido por EDS. ....	74
Figura 5.11:	Efeitos de anisotropia na precipitação de fases deletérias. Vista tridimensional da microestrutura do aço UNS S 31803, Amostra 5, 20 minutos de tratamento térmico. a) ataque com KOH 10%, 2V, 60s, b) ataque com NaOH, 10 mol/L , 16 V por 15 s.) c) sem ataque (por microscopia eletrônica de varredura). ....	75
Figura 5. 12:	Microestrutura do aço UNS S 31803 submetido ao tratamento térmico de solubilização a 1100 °C em diferentes tempos. ....	77
Figura 5. 13:	Fração de fase sigma obtida a partir da difusão em uma célula de ferrita de 10 µm, b) sobreposição com os valores obtidos por metalografia. ....	78
Figura 5. 14:	Fração de fase chi obtida a partir da difusão em uma célula de ferrita de 10 µm. ....	80
Figura 5. 15:	Diagrama de fração de fases em equilíbrio em função da temperatura, obtido pelo software <i>Thermocalc</i> com base de dados TCFE7, para um aço de composição Fe-24,95%Cr-6,91%Ni- 3,78%Mo-0,43%Mn-0,263%N-0,26%Si,083%Cu. ....	81

Figura 5. 16:	Voltamogramas do aço UNS 31803 em solução de KOH 10% e 5 mV/s. a) resultados obtidos pela referência (13). b) resultados obtidos pelo autor, onde se observa a presença dois picos de potenciais em -0,3 e 0,2 V. ....	83
Figura 5. 17:	Perfil voltamétrico obtido para o aço UNS S 31803 mostrando os desvios indesejados no desenvolvimento da metodologia de ensaio.....	85
Figura 5. 18:	Voltamogramas do aço UNSS31803 levando o tempo de condicionamento escolhido para o tratamento de condições iniciais. ....	86
Figura 5. 19:	Média da densidade de corrente de pico para diferentes condições de envelhecimento do aço UNSS31803, medidas realizadas em solução de KOH 0,5 mol/L na taxa de varredura de 5mV/s. ....	87
Figura 5. 20:	a) Voltamogramas do aço UNS S31803 envelhecido isotermicamente a 870°C por 30 minutos sobre diferentes concentrações do eletrólito KOH e velocidade de varredura de 5mV/s. b) O efeito da concentração de KOH sobre a densidade de carga anódica para o aço UNS 31803.....	88
Figura 5. 21:	a) Voltamogramas do aço UNS S31803 sobre diferentes velocidades de varredura em solução de KOH 0,5 mol/L. b) O efeito da taxa de varredura sob a densidade de carga anódica para o aço UNS S31803 (0,5 mol/L de KOH).....	90
Figura 5. 22:	Representação esquemática da célula eletrolítica antes e após os procedimentos adotados para melhoria das medidas. ....	91
Figura 5. 23:	Voltamogramas do aço UNS S 31803 realizadas nas diferentes configurações da célula eletrolítica. a) configuração com a célula plana, b) configuração com a célula após o desbaste e com as bordas reduzidas.....	92
Figura 5. 24:	Distinção entre área microscópica (em cinza) e área geométrica (em azul). ....	93
Figura 5. 25:	Efeito da lixa sobre as medidas de voltametria linear. a), b), c), d), e) e f) mostram os voltamogramas obtidos com lixas de diferentes granulometria. Medidas realizadas na amostra 4 (15 minutos de envelhecimento a 870°C), em solução de KOH 0,5 mol/L e 5 mV/s.....	94
Figura 5. 26:	Variação da densidade de corrente de pico em função da granulometria das lixas empregadas no lixamento dos corpos de prova para o ensaio de voltametria linear. ....	95
Figura 5. 27:	Efeito concentração do reagente KOH sobre o perfil de densidade de carga das amostras analisadas para a velocidade de varredura de 10 mV/s para o aço UNS S31803 envelhecido isotermicamente a 870°C. ....	97
Figura 5. 28:	Efeito concentração do reagente KOH sobre o perfil de densidade de carga das amostras analisadas para a velocidade de varredura de 5mV/s para o aço UNS S 31803.....	98
Figura 5. 29:	Efeito concentração do reagente KOH sobre o perfil de densidade de carga das amostras analisadas para a velocidade de varredura de 2mV/s. ....	98
Figura 5. 30:	Perfil de densidade de carga para as amostras em diferentes condições de concentração do eletrólito KOH na velocidade de varredura de 2 mV/s para o aço UNS S 31803 envelhecido a 870°C. ....	99



Figura 5. 31: Voltamogramas do aço UNS S 31803 para diferentes condições de tratamento térmico em solução de KOH 0,3 mol/L e 2 mV/s de varredura, as condições de tratamento térmico para cada amostra são especificadas em junto aos voltamogramas. ....	102
Figura 5. 32: Voltamogramas do aço UNS S 31803 para diferentes condições de tratamento térmico em solução de KOH 3 mol/L e 2 mV/s de varredura, apresentando um único pico em 0,7 V.....	103
Figura 5. 33: Voltamogramas do aço UNS S 31803 para diferentes condições de tratamento térmico do aço UNS S 31803 em solução de KOH 3 mol/L e 2 mV/s de varredura. A direita é apresentado o aumento da região onde ocorreram os picos de corrente em 0,045, 0,07 e 0,15 V.....	104
Figura 5. 34: Voltamogramas do aço UNS S 31803 para diferentes condições de tratamento térmico em solução de KOH 3 mol/L e 2 mV/s de varredura. A direita é apresentado o aumento da região onde ocorreram os picos de corrente em 0,07 e 0,15 V.....	105
Figura 5. 35: Efeito concentração do reagente KOH sobre o perfil de densidade de carga das amostras analisadas para a velocidade de varredura de 1mV/s. ....	107
Figura 5. 36: Voltamogramas do aço UNS S 31803 a condição de tratamento térmico de 20 minutos a 870°C, em diferentes concentrações de KOH: a) 1 mol/L, b) 3 mol/L.....	107
Figura 5. 37: Efeito concentração do reagente KOH sobre o perfil de densidade de carga, resumo para todas as condições estudadas. São agrupadas por blocos em cores as diferentes concentrações empregadas e dentro de cada bloco é observada a variação na velocidade de varredura.....	108
Figura 5. 38: Efeito da velocidade de varredura sobre o perfil de densidade de carga das amostras analisadas, concentração de KOH utilizada 0,3 mol/L.....	109
Figura 5. 39: Efeito da velocidade de varredura sobre o perfil de densidade de carga das amostras analisadas, concentração de KOH utilizada 0,5 mol/L.....	110
Figura 5. 40: Efeito da velocidade de varredura sobre o perfil de densidade de carga das amostras analisadas, concentração de KOH utilizada 1 mol/L.....	111
Figura 5. 41: Perfil de densidade de carga para as amostras em diferentes condições de velocidade de para o eletrólito KOH na concentração de 1 mol/L. ....	112
Figura 5. 42: Efeito da velocidade de varredura sobre o perfil de densidade de carga das amostras analisadas, concentração de KOH utilizada 2 mol/L.....	113
Figura 5. 43: Efeito da velocidade de varredura sobre o perfil de densidade de carga das amostras analisadas, concentração de KOH utilizada 3 mol/L.....	114
Figura 5. 44: Efeito da velocidade de varredura sobre o perfil de densidade de carga para todas as condições de concentração do eletrólito utilizadas. Estão separadas em blocos por cores, as diferentes velocidades de varreduras analisadas e dentro de cada bloco estão as variações na concentração....	115
Figura 5. 45: a) densidade de corrente de pico referente as condição limite de velocidade de varredura, b) perfil de densidade de carga para a condição limite (3 mol/L e 1mV/s).....	116

Figura 5. 46: Voltamogramas do aço UNS S 31803 envelhecido isotermicamente a 870°C em diferentes velocidades de varredura e mesma concentração do eletrólito 3 mol/L KOH. A esquerda é apresentado voltamograma completo, a direita é apresentado o aumento da região onde foram observados os picos de potencial.....	118
Figura 5. 47: Superfície dos corpos de prova após a realização do ensaio de voltametria linear. a) em solução de KOH 3 mol/L, 2 mV/s, b) 3 mol/L, 1 mV/s e c) 3 mol/L, 2 mV/s (em maior aumento detalhando os ataques ocorridos) Análise por microscopia óptica.....	120
Figura 5. 48: Densidade de corrente de pico para os picos de potencial observados em 0,045, 0,07 e 0,15V, medidas realizadas com KOH 3 mol/L, 2 mV/s.....	121
Figura 5. 49: Perfil de densidade de carga para o pico obtido em 0,15V para medidas realizadas em solução de 3 mol/L KOH e 2mV/s.....	123
Figura 5. 50: Variação dos elementos cromo e molibdênio na ferrita em função do teor de fases deletérias precipitadas no aço UNSS 31803 envelhecido isotermicamente a 870°C. ....	124
Figura 5. 51: Densidade de carga obtida pelo ensaio de voltametria linear em função do teor de fases deletérias precipitadas no aço UNSS 31803 envelhecido isotermicamente a 870°C. ....	125
Figura 5. 52: Diagrama de Pourbaix do cromo. ....	126
Figura 5. 53: Sobreposição dos voltamogramas obtidos em diferentes concentrações do eletrólito para a mesma amostra e mesma velocidade de varredura. ....	128
Figura 5. 54: Comportamento anódico do molibdênio em solução de NaOH em 1,0 mol e 3,88 mol de KOH, taxa de varredura 0,05 V <sup>-1</sup> e área do eletrodo de 0,045 cm <sup>2</sup> . ....	129
Figura 5. 55: a), b), c) -Voltamogramas obtidos para diferentes seções do aço inoxidável duplex UNS S31803 envelhecido isotermicamente a 870 °C por 20 minutos (amostra 5) em solução de KOH 3 mol/L e 1 mV/s. d) Densidade de carga referente aos voltamogramas obtidos em a), b) e c). ....	131
Figura 5. 56: Efeito do tempo de solubilização sobre as medidas de Voltametria Linear. a) Voltamogramas do aço UNS S 31803 solubilizado a 1100°C em diferentes tempos em solução de KOH 3 mol/L e 2mV/s. b) Variação do parâmetro densidade de carga com o tempo de solubilização do aço UNS S 31803.....	133

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2. 1: Composição química dos aços inoxidáveis duplex .....	21
Tabela 2. 2: Fases identificadas na microestrutura do aço UNS S31803 .....	31
Tabela 2. 3: Energia de Fermi calculada para os principais elementos de liga do aço UNS S 31803.....	45
Tabela 4. 1: Composição Química do aço UNS S 31803.....	49
Tabela 4. 2: Composição Química do aço UNS S 31803 segundo as especificações da norma ASTM A 276 – 02a.....	49
Tabela 4. 3: Condições de tratamento térmico realizado no aço UNS S 31803.....	50
Tabela 4. 4: Reagentes utilizados para ataques metalográficos e as respectivas fases reveladas.....	51
Tabela 4. 5: Especificações dos reagentes químicos utilizados para realização dos ataques metalográficos .....	51
Tabela 5. 1: Porcentagem de fases intermetálicas precipitada em área.....	61
Tabela 5. 2: Percentual em peso dos elementos de liga em diferentes fases do aço inoxidável duplex UNS S31803 em diferentes tempos de tratamento térmico.....	74
Tabela 5. 3: Valores do parâmetro densidade de corrente de pico, $J_p$ , em diferentes concentrações do eletrólito KOH na velocidade de varredura de 2mV/s ..	101
Tabela 5. 4: Potencial de pico $E_p$ e densidade de corrente de pico $I_p$ para o ensaio realizado em solução de KOH 3 mol/L e 2 mV/s .....	105



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

EPR-DL	Reativação Poteciocinética de Ciclo Duplo, ( <i>Double Loop Electrochemical Potentiokinetic Reactivation</i> (DL-EPR))
END	Ensaio Não Destrutivo
ZTA	Zona Térmicamente Afetada
TEP	Energia Térmica ( <i>Thermoelectric Power</i> )
DOS	Grau de sensitização ( <i>Degree Of Sensitization</i> )
PRE	Índice de resistência à corrosão equivalente por pite
UNS	Sistema de Numeração Unificado ( <i>Unified Numbering System</i> )
CCC	Estrutura cristalina Cúbica de Corpo Centrado
CFC	Estrutura cristalina Cúbica de Face Centrada
TTT	Diagrama Tempo Temperatura Transformação
TRC	Diagrama de transformação por resfriamento contínuo ( <i>Continuous Cooling Trasnformation</i> )
EBSD	Difração de Elétrons Retroespalhados ( <i>Electron Backscatering Difracton</i> )
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
EDS	Espectroscopia por Energia Dispersiva ( <i>Energy Dispersed Spectroscopy</i> )
AISI	Instituto Americano de Ferro e Aço ( <i>American Iron and Steel Institute</i> )
ZTA	Zona Termicamente Afetada
ASTM	Sociedade Americana para Testes em Materiais ( <i>American Society for Testing and Materials</i> )
DICTRA	Transformações controladas por difusão ( <i>DIffusion Controlled TRAnsformations</i> ).
SVET	Eletrodo Vibratório de Varredura ( <i>Scanning Vibrating Electrode Technique</i> )

## LISTA DE SÍMBOLOS

$Cr_{eq}$	Cromo equivalente
$Ni_{eq}$	Níquel equivalente
$Q_{\sigma}$	Energia de ativação para a formação de fase sigma
$J$	Densidade de corrente
$I_A$	Corrente de ativação
$I_R$	Corrente de reativação
$J$	Densidade de corrente
$E_p$	Potencial de pico
$J_p$	Densidade de corrente de pico
$A_m$	Área microscópica
$A_g$	Área geométrica

## SÍMBOLOS GREGOS

$\sigma$	Fase Sigma
$\chi$	Fase Chi
$\gamma$	Austenita
$\alpha$	Ferrita
$\alpha'$	Ferrita rica em cromo proveniente do mecanismo de decomposição espinoidal
$\alpha_2$	Ferrita Secundária
$\gamma_2$	Austenita secundária
$\varphi(x, y, z)$	Potencial Elétrico em um ponto (x,y,z) do espaço
$\bar{\mu}_i^{\infty}$	Potencial Eletroquímico
$\mu_i^{\infty}$	Potencial Químico
$\varepsilon_F$	Energia de Fermi para um metal

## SUMÁRIO

<b>1.</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	17
<b>2.</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	19
2.1	OS AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX	19
2.2.	PRECIPITAÇÃO DE FASES INTERMETÁLICAS	26
2.3.	FORMAS DE QUANTIFICAÇÃO DE FASES SECUNDÁRIAS NOS AÇOS INOXIDÁVEIS	33
2.4.	ENSAIOS NÃO DESTRUTIVOS (END) UTILIZADOS NA DETECÇÃO DE FASES DELETÉRIAS	34
2.5.	O MÉTODO ELETROQUÍMICO DE VOLTAMETRIA DE VARREDURA LINEAR	40
2.6.	ELETRODOS DE ÁREA REDUZIDA (MICROELETRODO)	41
2.7.	POTENCIAL ELETROQUÍMICO	43
2.7.1.	Natureza física dos potenciais de fases	43
<b>3.</b>	<b>OBJETIVOS</b>	48
<b>4.</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	49
4.1.	MATERIAL (ELETRODOS DE TRABALHO)	49
4.2.	TRATAMENTOS TÉRMICOS	49
4.3.	ANÁLISES METALOGRÁFICAS	50
4.4.	VOLTAMETRIA LINEAR	52
4.5.	CÁLCULO DA DENSIDADE DE CARGA	55
<b>5.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	59
5.1.	ANÁLISE METALOGRÁFICA	59
5.1.1.	Correlação entre fração superficial de sigma obtida por metalografia quantitativa e a quantidade obtida por simulações via Thermocalc e DICTRA.	77
5.2.	VOLTAMETRIA LINEAR	81
5.2.1.	A sensibilidade da técnica de voltametria Linear	81
5.2.2.	Problemas iniciais	84
5.2.3.	Análise do perfil voltamétrico do aço UNS S31803 variando concentração do eletrólito e velocidade de varredura	87
5.2.4.	Instrumentação da célula eletrolítica de teflon	91
5.2.5.	Efeito das condições de superfície do eletrodo de trabalho sobre os voltamogramas	93

5.2.6. Estudo aprofundado do efeito da concentração do eletrólito sobre os voltamogramas e no perfil de densidade de carga das amostras envelhecidas do aço UNS S 31803.....	96
5.2.7. Estudo aprofundado do efeito da velocidade de varredura sobre o perfil de densidade de carga em amostras envelhecidas do aço UNS S 31803 .....	108
5.2.8. Condições limite de velocidade de varredura .....	115
5.2.9. Análise da superfície do material após a realização do ensaio de voltametria linear .....	118
5.2.10. Correlação entre parâmetros eletroquímicos e microestruturais .....	121
5.2.11. Possíveis mecanismos eletroquímicos de formação dos picos de oxidação.....	126
5.2.12. Efeitos de anisotropia nos resultados obtidos pela técnica de voltametria linear. ....	130
5.2.13. Efeito do tempo de solubilização nos resultados obtidos por voltametria linear .....	132
<b>6. CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>135</b>
6.1. CONCLUSÕES .....	135
6.2. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS .....	136
<b>7. REFERÊNCIAS.....</b>	<b>138</b>
<b>8. APÊNDICES.....</b>	<b>146</b>
<b>9. ANEXOS.....</b>	<b>163</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis duplex são aços cuja microestrutura é formada pelas fases ferrita e austenita, em que a melhor combinação de propriedades mecânicas e de resistência à corrosão são obtidas nas proporções de 50% de ferrita e 50% de austenita. Esta combinação de duas fases permite a obtenção de propriedades mecânicas que não são atingidas com os aços totalmente austeníticos ou ferríticos (1).

O cromo é o principal elemento de liga responsável pela resistência à corrosão dos aços inoxidáveis duplex, entretanto devido ao alto teor deste e de outros elementos de liga, estes aços, quando submetidos a certos gradientes de temperatura, como envelhecimento isotérmico ou soldagem podem se tornar sensíveis a variações microestruturais causadas por precipitações de fases indesejadas, que levam a redução de propriedades mecânicas e de resistência à corrosão. Entre estas fases deletérias, estão a fase sigma ( $\sigma$ ) e chi ( $\chi$ ), além de nitretos de cromo que também apresentam efeitos deletérios para as propriedades do material (1, 2).

A fase sigma de particular interesse é uma fase intermetálica e não magnética que apresenta estrutura tetragonal, de alta dureza, precipitando-se entre temperaturas de 700°C e 900°C (3,4,5,6). Vários trabalhos têm discutido a cinética de precipitação e os efeitos deletérios desta fase sobre as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão nos aços inoxidáveis (7,8,9,10). Desta forma, além de estudar os mecanismos de precipitação de fase sigma e os efeitos sobre as propriedades do material faz-se necessário o estudo dos modos de quantificar a presença desta fase.

Diferentes técnicas têm sido empregadas para verificar a presença de intermetálicos na microestrutura em componentes críticos após a fabricação ou durante o serviço, tal como ocorre durante o processo de soldagem de tubos para dutos desta classe de material. Pesquisas têm sido realizadas visando obter alternativas não destrutivas para caracterizar os efeitos térmicos sobre aços inoxidáveis. No entanto poucos desses métodos podem ser implementados de modo a permitir que os ensaios sejam realizados em campo (5).

Entre as formas de detecção não destrutivas têm-se sugerido a detecção magnética por meio da aplicação de medidas de correntes de *Eddy* para a determinação do grau de sensitização (*Degree Of Sensitization*, DOS) que diz respeito a precipitação de carbonetos de cromo nos contornos de grão e induz a suscetibilidade à corrosão intergranular em aços inoxidáveis austeníticos (11).



Outros trabalhos têm utilizado o método da Reativação Poteciocinética de Ciclo Duplo (EPR-DL), (*Double Loop Electrochemical Potentiokinetic Reactivation* (DL-EPR)) para detectar a susceptibilidade à corrosão localizada em aços inoxidáveis e a presença de fases intermetálicas. Para isso são utilizados vários tipos de eletrodos e diferentes taxas de varredura além de variações em outros parâmetros (5,12,6).

Comparações entre o método EPR-DL e o método da energia térmica, “*thermoelectric Power*” (TEP), mostram que este último é sensível a graduais variações microestruturais produzidas por envelhecimento térmico e pode ser usado para monitorar a susceptibilidade à corrosão intergranular no aço inoxidável duplex UNS S31803. Entretanto, ambos os métodos apresentam limitações, pois só apresentam resultados satisfatórios após uma hora de envelhecimento em temperaturas críticas de precipitação, sendo que os efeitos nocivos causados pela presença destas fases se mostram presentes em tempos muito menores que o detectado.

Desta forma, uma análise crítica sobre essas técnicas aponta para a necessidade do desenvolvimento de uma metodologia de Ensaio Não Destrutiva (END) e de elevada sensibilidade para a avaliação quantitativa da degradação de materiais após o envelhecimento térmico, visando à quantificação de fases secundárias, o que é usual na determinação da integridade estrutural e para garantia do controle de qualidade, tanto para componentes em operação, quanto para processos de fabricação.

Porém, para que se possa desenvolver tal tipo de ensaio é necessário a utilização de uma técnica que apresente notória sensibilidade a pequenas quantidades de fases intermetálicas e de constituintes indesejados que são responsáveis pelas reduções drásticas nas propriedades do material (5,6).

A correlação de propriedades mecânicas e eletroquímicas do aço UNS S31803 envelhecido isotermicamente a 870°C foi realizada e desta correlação surgiu a possibilidade de utilização da técnica de voltametria linear para a detecção de fase sigma (13). Os resultados obtidos apontam para o potencial da técnica de voltametria linear para a criação de uma metodologia de um END.

Dentro deste contexto, o objetivo do presente trabalho foi o estudo e avaliação da técnica de voltametria linear de modo a definir uma metodologia de Ensaio Não Destrutivo de elevada sensibilidade para a detecção de teores críticos (1-2%) de fases intermetálicas presentes na estrutura de aços inoxidáveis duplex.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 OS AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX

Os aços inoxidáveis são aços que apresentam teor de cromo livre na matriz superior a 11% e apresentam a capacidade de formar uma película superficial aderente, não porosa e auto regenerativa, chamada de película passiva, a qual é decorrente da reação do cromo com o oxigênio da atmosfera, apresenta uma forma estequiométrica  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , podendo também assumir estequiometria mista dependendo da composição química da liga. Quando o filme de óxido é rompido localmente, a superfície do aço fica exposta e o teor de cromo deve ser suficiente para que ocorra difusão deste elemento para a superfície e o filme se autorregenere. Por estas características esta classe de materiais recebe o nome de inoxidável (14,15).

Existem diferentes classes de aços inoxidáveis, os quais são classificados pela microestrutura que apresentam em temperatura ambiente. A microestrutura é determinada pelos elementos de liga, onde um ou mais elementos de liga tendem a estabilizar uma determinada fase do aço.

Os aços que apresentam ferrita em sua microestrutura constituem a classe dos aços inoxidáveis ferríticos. Apresentam como principal elemento de liga o cromo, cujos teores deste elemento podem variar de 11 até 30 %, com baixo teor de carbono (14,22).

Os aços inoxidáveis austeníticos apresentam em temperatura ambiente microestrutura austenítica e constituem a classe de aços inoxidáveis mais comuns. Apresentam em sua composição química a adição de níquel como elemento austenizante, com teores de níquel que podem variar de 8 a 30% (14,22).

Os aços inoxidáveis martensíticos contém em sua microestrutura em temperatura ambiente o constituinte martensita, com teor máximo de 18% de cromo, baixo teor de níquel e teor de carbono maior que nos aços inoxidáveis ferríticos (14,22).

Os inoxidáveis endurecíveis por precipitação sofrem aumento da resistência pelo tratamento térmico de envelhecimento devido à adição de elementos de liga que precipitam durante o tratamento térmico. Possuem composições químicas típicas de 17% de cromo e 7% de níquel e pequenas adições de elementos de liga, tais como alumínio, cobre, molibdênio e titânio (14,22).

Os aços inoxidáveis duplex são aços cuja microestrutura é formada pelo balanço entre ferrita e austenita, com frações volumétricas de aproximadamente 50% de cada fase,

sendo que o número de contornos de grão alfa/alfa e gama/gama são similares ao número de interfaces alfa/gama (15).

A boa resistência à corrosão dos aços inoxidáveis duplex é atribuída à formação do filme passivador e a resistência mecânica se deve à correlação das propriedades individuais da ferrita e da austenita, de onde advém a necessidade de proporções ideais do balanceamento da microestrutura (16). A exata quantidade de cada fase pode ser obtida pela adição de elementos estabilizadores da ferrita (alfagêneos) ou da austenita (gamagêneos).

A primeira geração dos aços inoxidáveis dúplex não possuía nitrogênio em sua composição, o que permitia a formação de contínuas regiões de ferrita, proporcionando uma grande redução da capacidade anticorrosiva deste material. Porém, as propriedades podem ser restauradas por tratamentos térmicos realizados de modo a favorecer a formação de austenita (17).

Já na segunda geração dos aços duplex, foi adicionado nitrogênio em sua composição com o objetivo de diminuir custo e estabilizar o aço em processos de soldagem. Em termos históricos, a motivação para utilização duplex foi a substituição do 304 e 316 (austeníticos) devido ao aumento do preço do níquel e com a possível redução de peso morto devido as melhores propriedades mecânicas do duplex. Entre os produtos desenvolvidos nesta geração merece destaque o Lean duplex, que se caracteriza por apresentar um nível mais baixo de molibdênio, com adição de níquel e complementares de manganês, como estabilizadores da austenita (18).

Os aços inoxidáveis hiper duplex foram desenvolvidos com objetivo de melhoria na resistência à corrosão e estabilidade estrutural, cujas forças motrizes foram adições mais elevadas de cromo e nitrogênio juntamente com a substituição parcial de molibdênio através da mistura molibdênio e tungstênio que contribui para estabilizar o aço, fornecendo menor sensibilidade à precipitação intergranular de fases quando aquecido.

A tabela 2.1 apresenta as composições químicas típicas para alguns aços inoxidáveis duplex comerciais, juntamente com o respectivo grau e a classificação UNS (*Unified Numbering System*).

Tabela 2. 1: Composição química dos aços inoxidáveis duplex

UNS No.	Nome comum	C, max	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	Co	Cu	N
S31803	2205	0.03	21–23	4.5–6.5	2.5–3.5	2.0	1.0	–	–	0.08–0.2
S32205	2205	0.03	22–23	4.5–6.5	3.0–3.5	2.0	1.0	–	–	0.14–0.2
S32550	255	0.04	24–27	4.5–6.5	2.9–3.9	1.5	1.0	–	1.5–2.5	0.10–0.25
S32950	7Mo Plus	0.03	26–29	3.5–5.2	1.0–2.5	2.0	0.6	–	–	0.15–0.35
S32750	2507	0.03	24–26	6.0–8.0	3.0–5.0	1.2	0.8	–	0.5	0.24–0.32
S32707	SAF 2707HD	0.03	27	6.5	4.8	1.0	0.3	1.0	–	0.4
S33207	SAF 3207HD	0.03	32	7	3.5	1.0	0.3	–	–	0.5
S32304	2304	0.03	21.5–24.5	3.0–5.5	0.05–0.6	2.50	1.0	–	0.05–0.6	0.05–0.2
S32101	LDX 2101	0.04	21–22	1.35–1.7	0.1–0.8	4.0–6.0	1.0	–	0.1–0.8	0.2–0.25

Fonte: Adaptado de: Chan, K.W.; Tjong, S.C. Effect of Secondary Phase Precipitation on the Corrosion Behavior of Duplex Stainless Steels. **Materials**. p. 5268–5304, 2014.

O índice de resistência à corrosão equivalente por pite (*Pitting Resistance Equivalent*) PRE é utilizado para classificar os aços em níveis que se referem à resistência à corrosão. Este índice é determinado como uma função dos elementos de liga presentes no material, e pode ser calculado da seguinte forma:

$$PRE = \%Cr + 3,3 (\%Mo + 0,5\% W) + 16\%N \quad (1)$$

Aços com PRE entre 35 e 40 são classificados como duplex, com PRE entre 40 e 45 como super duplex e acima de 45 são classificados como hiper duplex. No entanto, à medida que o teor dos elementos de liga é aumentado deve-se tomar cuidado ao fornecer algum aporte térmico ao aço, uma vez que a tendência a precipitar fases secundárias também aumenta.

Entre os elementos de liga que desempenham um papel fundamental nos aços inoxidáveis duplex destacam-se o cromo, molibdênio, nitrogênio e o níquel. O cromo é o principal elemento estabilizador da ferrita, (alfagêneo) e o níquel da austenita (gamagêneo), pois quando em solução sólida com o ferro, estes elementos tendem a ampliar o campo ferrítico e austenítico, respectivamente, conforme mostra a figura 2.1.

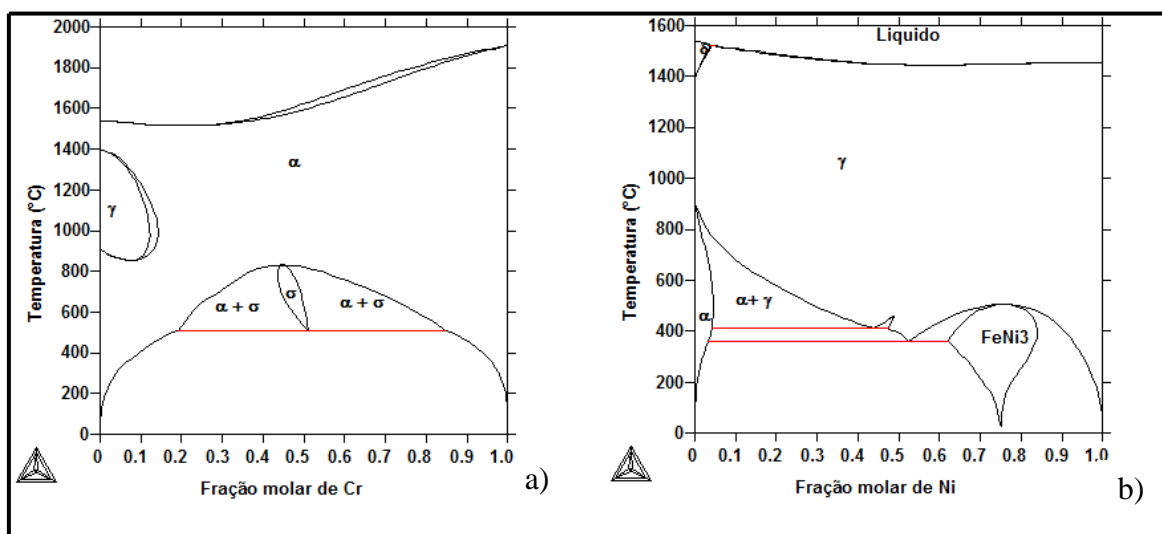


Figura 2. 1: Diagramas de fases dos sistemas: a) Ferro-Cromo, b) Ferro-Níquel.

Fonte: O autor (2017).

No entanto, existe uma ampla gama de elementos de liga que estabiliza as fases presentes, ou seja, elementos de liga que formam soluções sólidas na estrutura CCC (ferrita) e CFC (austenita). A adição destes elementos deu origem ao conceito de cromo equivalente e níquel equivalente, cujas equações correspondem ao teor destes elementos multiplicado por um fator de peso. Estes critérios foram propostos por diferentes autores e uma definição com boa aceitação perante a literatura foi proposta por Delong, conforme a referência (19) estes critérios podem ser dados pelas equações 2 e 3.

$$Cr_{eq} = \%Cr + \%Mo + 1,5\%Si + 0,5\%Nb \quad (2)$$

$$Ni_{eq} = \%Ni + 0,5\%Mn + 30 (\%C + \%N) \quad (3)$$

O teor de cromo mínimo 11% é necessário para a formação do filme passivo suficiente para proteger o aço. A resistência à corrosão de um aço inoxidável aumenta com o aumento do teor de cromo (elemento estabilizador da ferrita), portanto, quanto maior o teor de cromo, maior será o teor de níquel (elemento estabilizador da austenita) necessário para o balanço microestrutural que permite a obtenção da estrutura duplex. Altos teores de cromo apesar de promoverem a formação de fases intermetálicas aumentam a resistência à oxidação em altas temperaturas, uma vez que permitem o aumento da espessura da camada de óxido fornecendo maior proteção devido a difusão deste elemento para a superfície do material.

O molibdênio age como elemento de suporte para o cromo de modo a fornecer resistência à corrosão por pite. Quando o teor de cromo dos aços inoxidáveis é menor que

18%, adições de molibdênio tornam-se cerca de três vezes mais efetivas do que o cromo contra a resistência à corrosão por pite e por fresta em meios contendo cloreto. No entanto, o molibdênio também é um elemento estabilizador da ferrita e sua adição pode causar precipitação de fases intermetálicas prejudiciais às propriedades do material (20).

O nitrogênio aumenta a resistência à corrosão por pite e por frestas dos aços inoxidáveis duplex. Além disso, também desempenha papel no aumento da resistência mecânica por ser um efetivo elemento endurecedor por solução sólida e apresentar relativo baixo custo. O nitrogênio também diminui a energia de falha de empilhamento e aumenta a taxa de trabalho a frio da austenita. Nos duplex, o nitrogênio é adicionado juntamente com o níquel para ajustar o balanço de fases desejadas, uma vez que os formadores de austenita são balanceados pelos formadores de ferrita para desenvolver a estrutura duplex (21).

O níquel é um estabilizador da austenita que promove uma variação na estrutura cristalina do aço inoxidável de cúbica de corpo centrado (ferrita) para cúbico de faces centradas (austenítico), os aços duplex em geral apresentam teores de níquel baixo ou intermediário, variando de 1,5 - 7% (20).

Estes aços são amplamente usados nas indústrias químicas, nuclear e do petróleo devido a sua alta resistência mecânica e excelente resistência à corrosão localizada, corrosão sob tensão, corrosão intergranular e por pite. Geralmente, quando comparados aos aços austeníticos da série 300 apresentam limite de escoamento duas a três vezes maiores e exibem melhor resistência à corrosão localizada, com custo de produção aproximadamente igual (22).

Além do efeito dos elementos de liga, a presença de carbono deve ser reduzida a no máximo 0,03%, para que este não se combine com o cromo disponível, comprometendo a natureza inoxidável do aço, por meio da sensibilização, que consiste na precipitação de fases ricas em cromo nos contornos de grão ou de interfase da matriz, gerando gradientes de concentração e favorecendo a corrosão intergranular e, por consequência, levando a redução das propriedades mecânicas. Desta forma, uma vez que a precipitação leva ao empobrecimento em cromo na matriz adjacente a região dos precipitados, prejudica a regeneração do filme passivante e compromete a resistência à corrosão (15).

Os aços inoxidáveis podem em certas condições tornarem-se passivos de corrosão. Muitos fatores podem contribuir para que isto aconteça, entre eles estão: a composição química, determinadas condições do meio ou do eletrólito, o acabamento superficial do componente, fenômenos de natureza galvânica, presença de trincas e frestas e presença de tensões (15).

Além destes fatores, existe uma série de variáveis metalúrgicas que podem influenciar na quebra da passividade dos aços inoxidáveis levando a ocorrência de corrosão localizada. Entre estas variáveis estão a ocorrência de fases precipitadas, interfaces, zonas empobrecidas em cromo e inclusões não metálicas.

O diagrama de fases Pseudobinário Fe-Cr-Ni pode ser utilizado para entender o comportamento metalúrgico dos aços duplex. Este diagrama mostra a variação de dois elementos de liga mantendo-se um terceiro elemento com composição química fixa, neste caso o teor de ferro é mantido fixo enquanto o teor de cromo e níquel é variado. Uma seção através do diagrama a 70% de Ferro, nas faixas de cromo e níquel equivalente indicadas na região escura da figura 2.2 ilustra que essa liga ao ser resfriada solidifica-se como ferrita ( $\delta$ ) e que ao alcançar a temperatura de 1000°C inicia uma transformação de fase com a formação de austenita ( $\gamma$ ) a partir da ferrita. Mais adiante, a entre as temperaturas de 600 a 800°C, verifica-se novamente uma pequena mudança no equilíbrio de ferrita-austenita, caracterizada pela formação da fase intermetálica sigma.

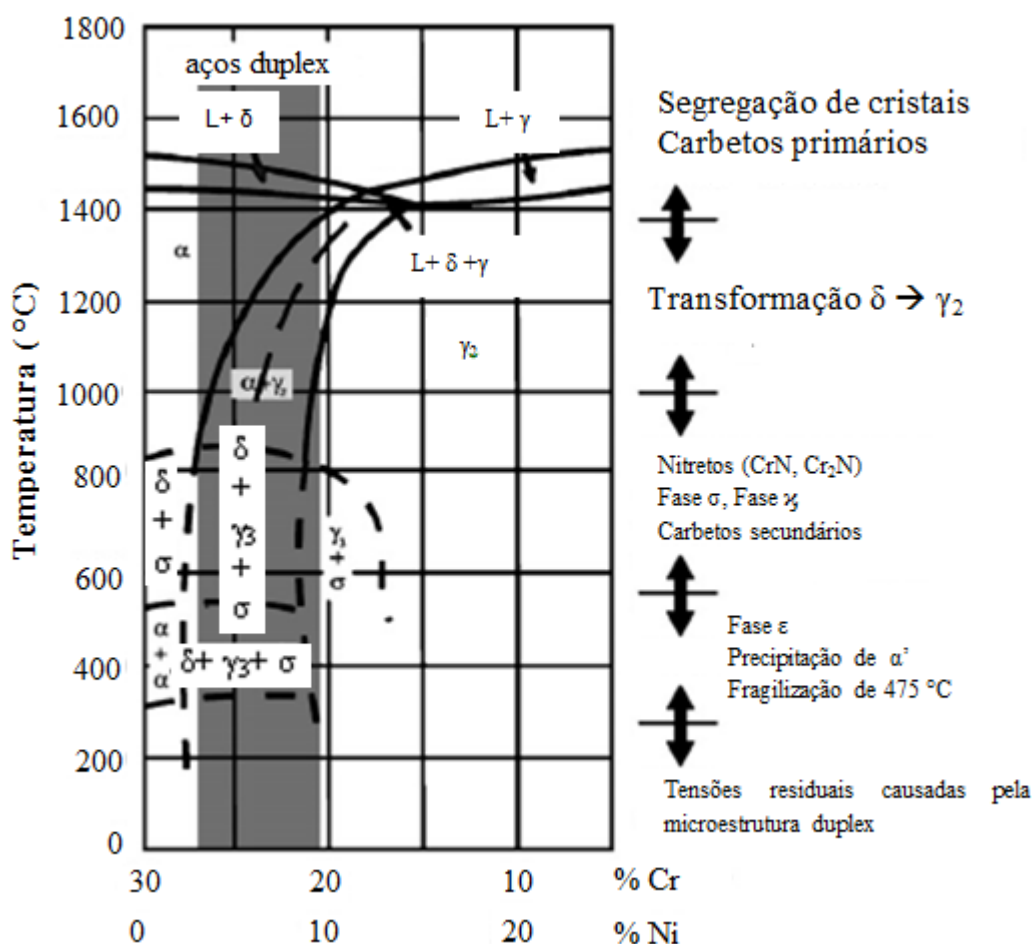


Figura 2. 2: Diagrama Pseudobinário Fe-Cr-Ni em uma seção de ferro constante em 70%.

Fonte: Adaptado de: Pohl, M.; Storz, O.; et al. Effect of intermetallic precipitations on the properties of duplex stainless steel. **Materials Characterization**, v. 58, n. 1, p. 65–71, 2007.

Tratando-se da soldagem dos aços inoxidáveis duplex o balanço de fases adequado para obtenção de fases desejadas é feito por meio do controle dos elementos de liga do metal de adição em relação ao metal de base e por meio da taxa de resfriamento. Estes fatores são determinantes na quantidade de ferrita que se transformará em austenita. Rápidos resfriamentos favorecem a retenção de ferrita e a criação de gradientes de composição química dentro da liga, por exemplo, ao soldar uma seção espessa empregando-se baixo aporte térmico, podem-se gerar quantidades excessivas de ferrita na Zona Termicamente Afetada (ZTA).

O diagrama de Schaeffler apresentado na figura 2.3 permite prever de modo aproximado a microestrutura da zona de fusão com base na composição química do teor de cromo e níquel equivalente do metal de base e do metal de adição. O ponto que representa a solda no diagrama estará sobre o segmento de reta que une os pontos de cromo e níquel equivalente do metal base e o metal de adição. A posição desse ponto no segmento dependerá da diluição da solda, ficando mais próximo do metal de adição para soldas de pequena diluição.

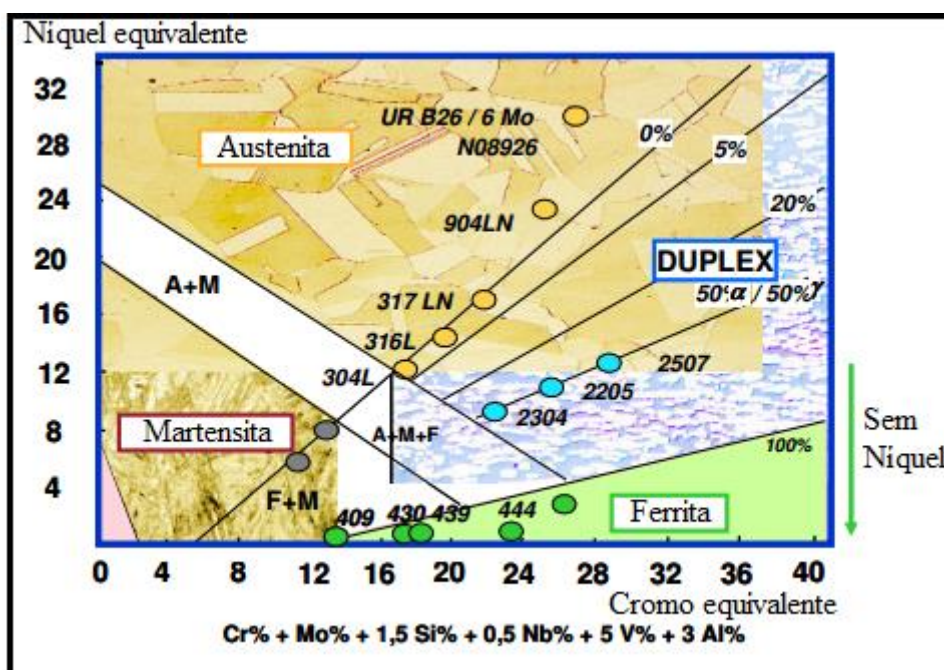


Figura 2. 3: Diagrama de Schaeffler.

Fonte: J. CHARLES. Duplex stainless steels, a review after dss '07 held in grado, technical article.

Os parâmetros de soldagem para os aços inoxidáveis duplex são alvos de pesquisas recentes (23), e as fases encontradas tanto na região da zona fundida quanto da ZTA, são



função tanto da composição química do metal de adição e do metal de base quanto, dos parâmetros de soldagem. Uma vasta gama de fases pode ser encontrada na ZTA, por exemplo, na zona fundida a austenita pode ser encontrada em três morfologias distintas: alotriomórfica, Widmanstätten e intragranular.

A formação da microestrutura, bem como a espessura da ZTA, depende de uma série de fatores metalúrgicos tais como; processo de soldagem, aporte térmico empregado, espessura da peça, taxa de resfriamento entre outras. De modo geral os consumíveis utilizados para a soldagem de tubulações podem ser de mesma composição do metal de base ou com adição de elementos de liga, sendo que na solda com o mesmo o mesmo metal de base se faz necessário um tratamento térmico posterior para o reequilíbrio de fases, enquanto que na solda com adição de elementos de liga o material pode ser utilizado como soldado, uma vez que com a adição de níquel (em média de 2,5 a 3,5% de níquel) é possível obter o balanço adequado de fases (24,25).

## 2.2. PRECIPITAÇÃO DE FASES INTERMETÁLICAS

As fases indesejadas dos aços inoxidáveis são intermetálicos, não magnéticos, que tendem a reduzir as propriedades mecânicas (menor tenacidade e ductilidade e aumento da dureza) e anticorrosivas do material. As fases que mais deterioram essas propriedades são aquelas ricas em cromo e molibdênio, uma vez que a sua formação remove quantidades significantes destes elementos na matriz, comprometendo a passivação.

A fase sigma foi originalmente descoberta em 1927 por Bain e Griffiths e consiste em um intermetálico não magnético com estrutura tetragonal com os parâmetros de rede c/a de aproximadamente 0,52, e composição química variável, formando intermetálicos do tipo: FeCr, FeCrMo, FeCrMoNi, CrNiMo, CoCrNi, CoCrMo (26, 27).

Devido a significativa influência, a fase sigma tem sido estudada ao longo do tempo por um grande número de pesquisadores, de forma que o efeito sobre as propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis já é bastante conhecido (4,6,28, 29, 30). Conforme mostra a figura 2.4 a presença desta fase, mesmo que em teores menores que 2% reduz a tenacidade ao impacto de 250 J para 50 J (9). Esta fase possui elevada dureza em temperatura ambiente (900 a 1000 Vickers) e causa fragilidade (devido ao impedimento da movimentação de discordâncias).

Muitos estudos são focados na formação da fase sigma via envelhecimento térmico. Desta forma, os fatores que contribuem para a formação desta fase também vêm sendo

estudados extensivamente ao longo dos anos. Estes estudos permitem a construção de Diagramas Tempo, Temperatura e Transformação (TTTs) obtidos pela transformação de fases em temperatura constante (isotermas) do aço seguido de resfriamento. Estes diagramas são utilizados como ferramentas para investigar a susceptibilidade do aço inoxidável duplex a formação de fases indesejadas, como por exemplo, a fase sigma. De modo alternativo, diagramas de Transformação sob Resfriamento Contínuo TRC (*Continuous Cooling Transformation, CCT<sub>s</sub>*) são empregados para analisar o tempo para uma fase decompor-se em outra fase sob diferentes taxas de resfriamento.

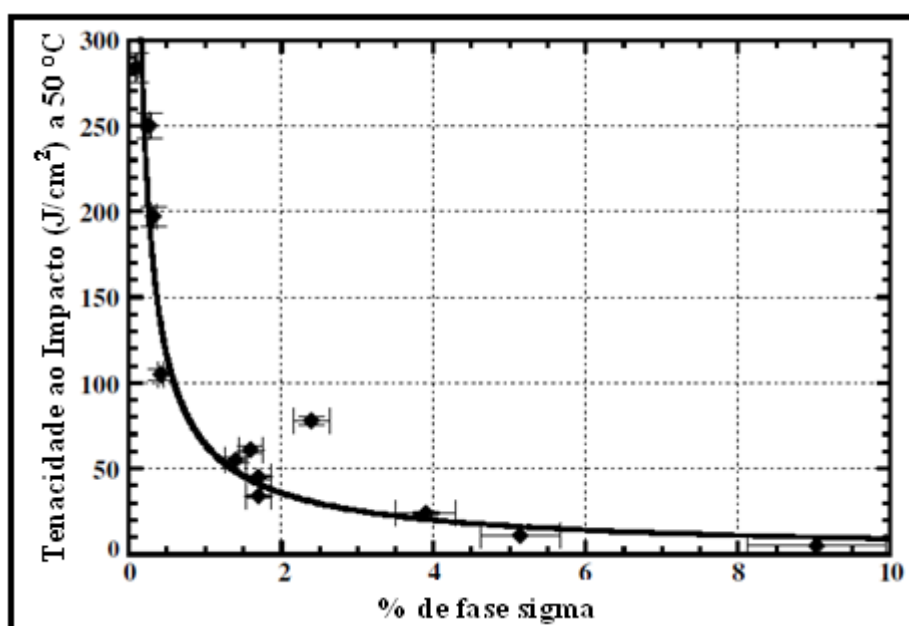


Figura 2. 4: Redução na tenacidade ao impacto do aço UNS S32760 devido a presença de fase sigma.

Fonte: DOMÍNGUEZ-AGUILAR, M.A.; NEWMAN, R.C. Detection of deleterious phases in duplex stainless steel by weak galvanostatic polarization in alkaline solution. **Corrosion Science**, v. 48, p. 2560–2576, 2006.

A figura 2.5 mostra um diagrama TTT e um TRC com as curvas sobrepostas para o aço inoxidável UNS S31803 (31). É possível notar nestes diagramas, conforme indicado, que o tratamento isotérmico na temperatura de aproximadamente 865 °C por aproximadamente 2 minutos precipita aproximadamente 1% de fase sigma. Isto implica que o envelhecimento na temperatura de 865 °C não deve exceder 2 minutos para que 1% de fase sigma esteja presente na estrutura do aço. Já com o uso do diagrama TRC, é possível notar que a fração de 1% de fase sigma pode ser obtida a temperatura ambiente depois do resfriamento contínuo com 0,23 °C/s.

É de conhecimento que a fase  $\sigma$  é composta por elementos estabilizadores de ferrita (basicamente cromo, molibdênio e silício). Sendo assim, estes autores consideravam que a formação de  $\sigma$  nos aços duplex solubilizados se dava basicamente a partir da ferrita (32,33).

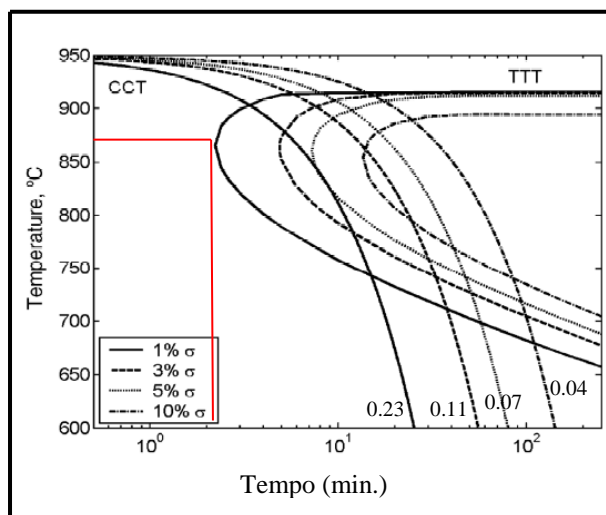


Figura 2. 5: Diagrama Tempo-Temperatura, transformação (TTT) e Transformação sob Resfriamento Contínuo para o aço inoxidável duplex UNS S31803 (curvas sobrepostas). As taxas de resfriamento são 0.23, 0.11, 0.07 e 0.04°C/s, respectivamente.

Fonte: Adaptado de: Chan, K.W.; Tjong, S.C. Effect of Secondary Phase Precipitation on the Corrosion Behavior of Duplex Stainless Steels. **Materials**. p. 5268–5304, 2014

Entretanto já foi verificado que após tempos de tratamento térmicos suficientemente longos, ocorre o empobrecimento da ferrita para com os elementos cromo e molibdênio e então, inicia-se a precipitação de  $\sigma$  a partir da austenita (34).

A explicação para tal fato é que a difusão de elementos formadores de fase  $\sigma$ , particularmente o cromo, é 100 vezes mais rápida na ferrita que na austenita, facilitando sua formação. A difusão do cromo na ferrita é facilitada em relação à austenita conforme mostra a figura 2.6, que apresenta o coeficiente de difusão para estas fases em diferentes temperaturas. Também é conhecido que adições de tungstênio, vanádio, titânio e nióbio também promovem a formação de fase  $\sigma$  (34).

A difração de raios X síncroton no modo “*in situ*” foi utilizada para analisar cinética de precipitação da fase  $\sigma$  2006 durante 10 horas de envelhecimento isotérmico a temperaturas entre 700°C e 800°C. Este estudo serviu como guia para o entendimento da cinética de precipitação de tal fase (35).

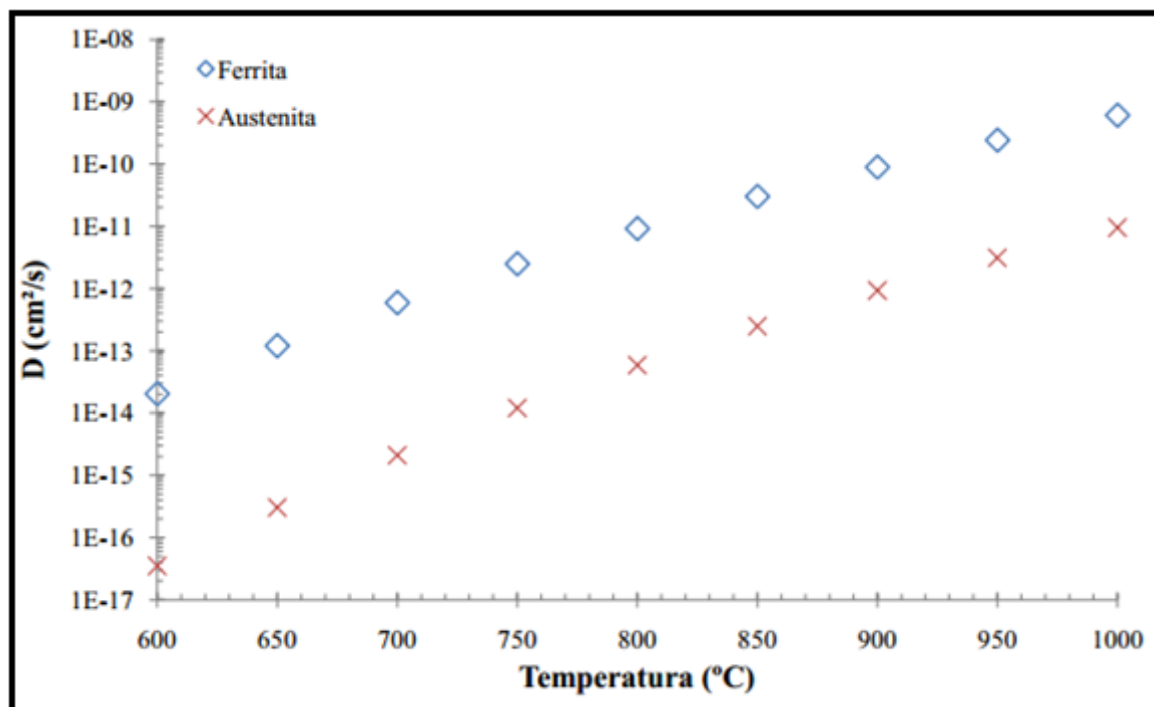


Figura 2. 6: Variação do coeficiente de difusão do cromo na ferrita e na austenita com a temperatura.

Fonte: Dos Santos, Daniella Caluscio. **Estudo das transformações de fase isotérmicas do aço UNS S31803 envelhecido entre 700°C e 950°C**. 2013, 303f. Doutorado em Engenharia Aeronáutica e Mecânica, Área de Materiais e processos de Fabricação. Instituto Tecnológico de Aeronáutica-ITA. São José dos Campos, 2013.

Além disso, com o uso da termodinâmica computacional e o desenvolvimento de bases de dados referentes à predição de sigma, tem-se utilizado o software *thermocalc* (36) para prever as fases presentes em equilíbrio nos aços inoxidáveis duplex (37, 38, 39, 40, 41). A figura 2.7 mostra uma simulação com as fases em equilíbrio presentes no aço UNS S31803 na faixa de temperaturas entre 500 e 1100°C, realizado pelo software *Thermocalc* utilizando a base de dados TCFE3 conforme a referência (38).

Observando a figura 2.7, nota-se que em 800°C tem-se um máximo de quantidade de fase sigma (aproximadamente 30%) e que a quantidade de ferrita tende a zero nesta mesma temperatura, indicando que ocorreu a transformação de ferrita em sigma e austenita.

No que diz respeito às características microestruturais, é conhecido que os locais de alta energia são favoráveis para nucleação de tal fase, onde um decréscimo no tamanho de grão deverá fornecer mais contornos para a formação da mesma. Enquanto a importância dos contornos de grão tem sido claramente reconhecida em alguns estudos, as desorientações entre grãos que também afetam a formação de fase sigma não são bem entendidas. Em aços duplex, tem-se mostrado que a alta diferença de orientação cristalográfica entre a fase austenita e a ferrita favorece a precipitação de fase sigma (42). Não foram encontrados na

literatura, trabalhos visando investigar a existência de orientações cristalográficas preferenciais para a formação de fase sigma.

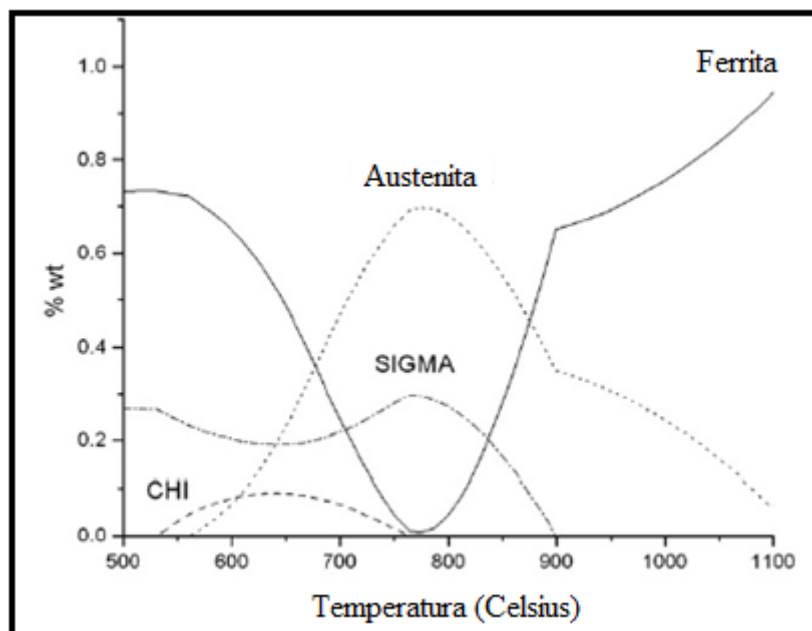


Figura 2. 7: Fases presentes em equilíbrio para o aço UNS S31803 segundo simulações do *Thermocalc*.

Fonte: SOUZA, C.M.; ABREU, H.F.G.; TAVARES, S.S.M.; REBELLO, J.M.A. The  $\sigma$  phase formation in annealed UNS S31803 duplex stainless steel: Texture aspects. **Materials Characterization**, v. 59, p. 1301-1309, 2008.

É conhecido na literatura que a formação de fase sigma é precedida pela formação da fase chi ( $\chi$ ), um intermetálico que possui concentrações de equilíbrio limitadas e é relativamente pouco estudado em relação a sigma, pois se apresenta em frações inferiores e de difícil distinção com a utilização de microscopia óptica através de ataques metalográficos convencionais (32, 43, 51). Alguns estudos afirmam que a fase chi ocorre preferencialmente nos pontos triplos da ferrita atuando como núcleo heterogêneo para a formação de sigma. Por ser uma fase rica em cromo e molibdênio, os efeitos da precipitação de fase chi sobre as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão são semelhantes aos causados pela precipitação de fase sigma (44).

Além de fase sigma e chi, nitretos de cromo também são encontrados na microestrutura dos aços inoxidáveis duplex, além da fase alfa' ( $\alpha'$ ) a qual é uma fase de estrutura cristalina CCC, porém com maiores teores de cromo e molibdênio do que a ferrita original, formando-se pelo mecanismo de decomposição espinoidal que se pronuncia a 475°C, causando o fenômeno conhecido como “fragilização de 475°C” (45).

A tabela 2.2 mostra as fases identificadas via tratamento térmico de envelhecimento entre as temperaturas de 700 a 900°C para o aço UNS S31803, segundo dados da referência (34), a identificação foi realizada por microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e difração de raios X.

Tabela 2. 2: Fases identificadas na microestrutura do aço UNS S31803

Temperatura de Envelhecimento	Tempo	Fases Identificadas
700°C	10 min	$\alpha + \gamma$
	6 h	$\alpha + \gamma + \sigma + \chi + \text{Cr}_2\text{N}$
	360 h	$\alpha + \gamma + \sigma + \chi + \text{Cr}_2\text{N}$
750°C	10 min	$\alpha + \gamma + \sigma + \text{Cr}_2\text{N}$
	6 h	$\alpha + \gamma + \sigma + \chi + \text{Cr}_2\text{N}$
	360 h	$\gamma + \sigma + \chi + \text{Cr}_2\text{N}$
800°C	10 min	$\alpha + \gamma$
	1 h	$\alpha + \gamma + \sigma + \chi + \text{Cr}_2\text{N}$
	360 h	$\gamma + \sigma + \chi + \text{Cr}_2\text{N}$
850°C	10 min	$\alpha + \gamma + \sigma + \text{Cr}_2\text{N}$
	40 min	$\alpha + \gamma + \sigma + \text{Cr}_2\text{N}$
	36 h	$\alpha + \gamma + \sigma + \text{Cr}_2\text{N}$
	360 h	$\gamma + \sigma + \text{Cr}_2\text{N}$
900°C	10 min	$\alpha + \gamma$
	1 h	$\alpha + \gamma + \sigma + \text{Cr}_2\text{N}$
	360 h	$\gamma + \sigma + \text{Cr}_2\text{N}$
950°C	10 min	$\alpha + \gamma + \text{Cr}_2\text{N}$
	36 h	$\alpha + \gamma + \sigma + \text{Cr}_2\text{N}$
	360 h	$\alpha + \gamma + \sigma + \text{Cr}_2\text{N}$

Fonte: Adaptado de: Dos Santos, Daniella Caluscio. **Estudo das transformações de fase isotérmicas do aço UNS S31803 envelhecido entre 700°C e 950°C**. 2013, 303f. Doutorado em Engenharia Aeronáutica e Mecânica, Área de Materiais e processos de Fabricação. Instituto Tecnológico de Aeronáutica-ITA. São José dos Campos, 2013.

A precipitação de fase sigma em um aço inoxidável de composição química 22,2% Cr, 5,7% Ni, 2,98% Mo, 1,60% Mn, 0,44% Si, 0,07% V, 0,161% N, 0,016% C, 0,020% P, 0,001% S foi dividida em três etapas de acordo com o tempo de tratamento térmico a 850°C (46). Em tempos de até 10 minutos, a precipitação pode ocorrer a partir da ferrita, gerando ferrita secundária ( $\alpha_2$ ), que recebe este nome por apresentar composição química diferente da composição original (pobre em molibdênio e cromo). Esta ferrita secundária pode se tornar rica em níquel, que é um elemento estabilizador da austenita e ficar instável, transformando-se em austenita secundária ( $\gamma_2$ ) (47).

Em tempos superiores a 30 minutos, além da precipitação de sigma a partir da ferrita, gerando  $\alpha_2$ , ocorre também a precipitação a partir da decomposição eutetóide<sup>1</sup> da ferrita, gerando sigma e austenita secundária. De modo paralelo, ocorre o crescimento de sigma a partir da ferrita e da austenita, levando a uma redução da fração volumétrica de ambas as fases.

Em tempos de tratamentos térmico de envelhecimento superiores a 5 horas, além de crescer consumindo a austenita, a fase sigma nucleia-se a partir desta. Foi verificado ainda que ocorreu a estabilização do crescimento de sigma para tempos de tratamentos térmicos maiores que 100 horas (46).

Atualmente os mecanismos propostos para a formação de fase sigma são:

I Precipitação continua ou descontínua a partir da ferrita;  $\alpha \rightarrow \sigma + \alpha_2$

II Decomposição eutetóide da ferrita;  $\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$

III Formação de sigma a partir da austenita;  $\gamma \rightarrow \sigma + \gamma_2$

A forma de precipitação influencia diretamente na morfologia da fase sigma precipitada, variando de acordo com a temperatura e o tempo de envelhecimento (48,49,50). Por exemplo, quando o crescimento da fase sigma é descontínuo ela apresenta-se na forma de corais na estrutura do aço e por isso recebe o nome de “*coral like*”.

Também foi verificado que a precipitação de fase sigma é precedida por um tempo de incubação, no qual ocorre o reequilíbrio entre as frações de ferrita e austenita, com a diminuição da fração de ferrita e aumento da fração de austenita, sendo que na temperatura de 850°C, por exemplo, este tempo seria de 10 minutos (34). Esta mesma autora propôs um diagrama Tempo, Temperatura e Transformação para o aço UNS S 31803 no qual foi observada a presença de duas curvas em “C”, indicando dois mecanismos diferentes de precipitação de sigma. Segundo esta autora, a fase sigma pode precipitar por nucleação descontínua a partir da ferrita entre as temperaturas de 700 e 750°C e na temperatura de 850°C ocorre a decomposição eutetóide da ferrita, conforme indicado na figura 2.8.

No entanto, pequenas diferenças são frequentemente encontradas na literatura em relação aos diagramas TTTs, pois, muitas vezes, mesmo que sejam feitos para a mesma classe de aço e com composição química semelhante, não levam em consideração a temperatura de

---

<sup>1</sup> Decomposição Eutetóide: Compreende a uma reação em estado sólido que envolve difusão, nucleação e crescimento por meio da decomposição isotérmica de uma fase sólida em outras duas fases sólidas durante o resfriamento da liga. Há dois modos de sistemas eutetóides: Sistemas nos quais a transformação eutetóide ocorre por alotropia do metal de base e os sistemas em que a transformação eutetóide ocorre pela decomposição de uma fase intermediária, que é o caso do sistema em estudo neste trabalho em que a decomposição ocorre por meio de uma fase intermediária (ferrita).

solubilização do material. O aumento da temperatura de solubilização leva ao aumento do tamanho de grão e também interfere na fração de ferrita, levando a diminuição da quantidade de interfaces ferrita/ austenita, o que provavelmente causa um retardo na formação de fase sigma considerando que a região de interface um local preferencial para a nucleação, levando a diferenças nos diagramas TTTs (40).

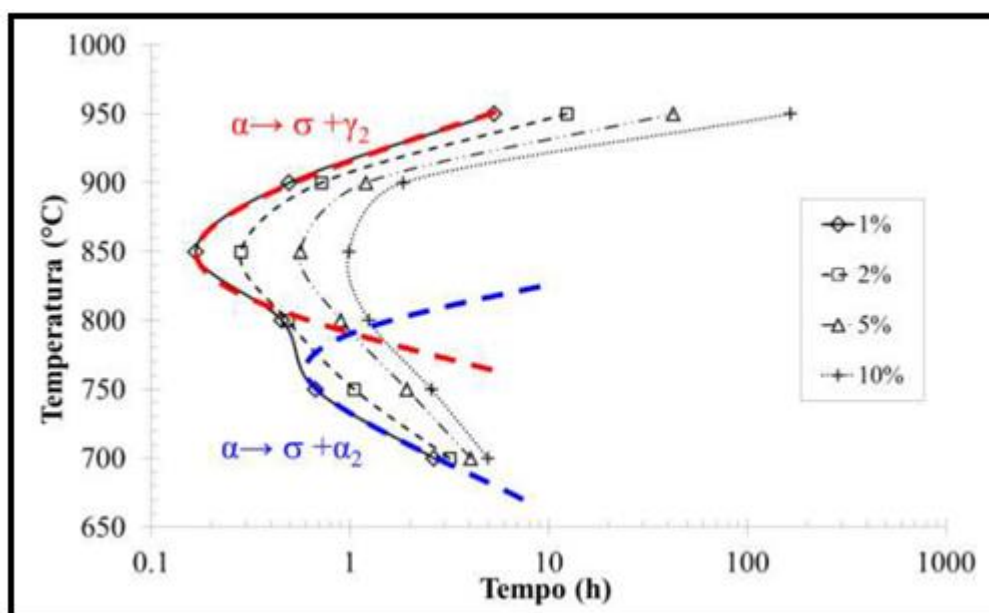


Figura 2. 8: Diagrama TTT esquemático ilustrando a dupla curva em C e os possíveis mecanismos distintos de precipitação de fase sigma.

Fonte: Dos Santos, Daniella Caluscio. **Estudo das transformações de fase isotérmicas do aço UNS S31803 envelhecido entre 700°C e 950°C**. 2013, 303f. Doutorado em Engenharia Aeronáutica e Mecânica, Área de Materiais e processos de Fabricação. Instituto Tecnológico de Aeronáutica - ITA. São José dos Campos, 2013.

Estudos recentes têm mostrado que a precipitação de sigma a partir da austenita pode se dar mesmo antes do total consumo da ferrita, em contraste do que alguns autores acreditavam que poderia ocorrer (34).

### 2.3. FORMAS DE QUANTIFICAÇÃO DE FASES SECUNDÁRIAS NOS AÇOS INOXIDÁVEIS

Devido ao seu efeito deletério sobre as propriedades mecânicas e anticorrosivas, a fase sigma, juntamente com outras fases secundárias têm sido estudada extensivamente ao longo dos anos. Ensaio mecânicos podem ser empregados para detectá-la, mesmo que em pequenas quantidades, porém, tais ensaios possuem a característica de serem destrutivos, o que inviabiliza a utilização em campo.



As técnicas metalográficas (ensaios destrutivos) são frequentemente empregadas para quantificar a presença de fase sigma, sendo aplicada não só na detecção de fase sigma e da fase chi ( $\chi$ ), mas também na distinção entre ambas (51). No entanto, como as duas fases apresentam basicamente o mesmo efeito sobre as propriedades mecânicas e como a fase chi se forma em muito menor quantidade do que a fase sigma, a maioria dos trabalhos tem buscado estudar a fase sigma (59).

Dentre as técnicas destrutivas a técnica de Difração de Elétrons Retroespalhados (*Electron Backscattering Difraction*, EBSD) tem se mostrado uma alternativa para a detecção de fases secundárias em aços inoxidáveis duplex. Esta técnica baseia-se na indexação de planos cristalográficos em padrões, gerando linhas conhecidas como linhas de Kikuchi (52). Porém, a preparação de amostras para se obter uma boa indexação de planos cristalográficos deve ser bastante cautelosa, principalmente no que diz respeito aos padrões de polimento (31, 38, 53).

O teste ultrassom tem sido reconhecido como uma alternativa não destrutiva, porém, quando aplicado para a detecção de fases secundárias esse teste tem a desvantagem de ser afetado por demais defeitos microestruturais presentes na amostra, tais como trincas e delaminações (54).

Já as técnicas eletroquímicas vêm sendo aprimoradas como alternativas não destrutivas e tem como finalidade não só a detecção de fases intermetálicas, mas também a análise da perda de resistência à corrosão (55,56,57).

#### 2.4. ENSAIOS NÃO DESTRUTIVOS (END) UTILIZADOS NA DETECÇÃO DE FASES DELETÉRIAS.

Alguns trabalhos têm proposto novas metodologias para a elaboração de um END que permita a detecção e quantificação de fases secundárias, sendo que nestes trabalhos destacam-se os seguintes métodos:

A utilização de uma solução alcalina fraca (0,1 mol/L de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) no ensaio de polarização anódica em amostras envelhecidas do aço UNS S32750 causando a oxidação transpassiva preferencial dos elementos cromo e molibdênio devido ao fato que os óxidos formados por estes elementos são instáveis em potenciais anódicos elevados. Neste método de análise foram obtidas curvas de polarização as quais apresentaram múltiplos picos no início da região de transpassividade, estes picos foram associados à presença de fases intermetálicas.

Também foi realizada a variação do potencial do eletrodo em função do tempo, que resultou em diferentes inflexões na curva obtida, estas inflexões em um dado potencial fixo foram associadas à presença de fase sigma e chi e de carbeto (9).

A técnica espectral baseada na reflexão do som na microestrutura do material foi utilizada para analisar a fragilização causada no aço UNS S31803 devido à precipitação da fase  $\alpha'$ . Os resultados obtidos por esses autores mostram que a técnica da velocidade do som possui relação direta com a dureza, uma vez que a velocidade do som em um material está diretamente relacionada com o módulo de elasticidade do material e, portanto as variações observadas na velocidade do som indicam variações nas propriedades do material mostrando-se uma alternativa para a criação de um END para a avaliação de fases deletérias. Foram estudadas as perdas de propriedades causadas causada pela precipitação de  $\alpha'$  entre as temperaturas de 425 e 475°C. Até o presente momento não foi encontrado na literatura nenhum trabalho visando a determinação de fase sigma por este método. (8)

Algumas propriedades magnéticas que apresentam considerável sensibilidade para com a presença de defeitos microestruturais também vêm sendo analisadas para a implementação de formas não destrutivas de quantificação. A detecção magnética também conhecida como ferritoscopia baseia-se na variação das propriedades magnéticas do material devido à diminuição da ferrita, que é magnética, e as demais fases intermetálicas que precipitam ( $\chi$ ,  $\sigma$  e  $\gamma_2$ ) são paramagnéticas, logo a diminuição do sinal magnético deve estar correlacionado à precipitação de fases secundárias.

Entre as propriedades magnéticas que são utilizadas para avaliar o grau de sensitização estão as correntes parasitas (*Eddy currents*), onde uma corrente alternada percorre uma bobina e gera um campo magnético. Então, quando a bobina é aproximada de um material condutor, uma corrente de parasita é induzida, esta corrente induzida produz o seu próprio campo magnético (secundário) que se opõe ao primário, e o efeito conjunto de ambos é um campo magnético de menor intensidade que produz uma indutância. Pelas variações medidas na resistência e na reatância indutiva da bobina, as informações podem ser retiradas acerca do material analisado (58). Este método é sensível a variações na resistividade elétrica, e na permeabilidade magnética de materiais.

Outra propriedade que pode ser utilizada como alternativa para a criação de um END é baseada no ruído Barkhausen. Este efeito refere-se à abrupta variação na orientação e no tamanho dos domínios magnéticos que ocorrem quando um campo magnético em movimento é aplicado a um material ferromagnético. Se uma bobina condutora é aproximada de uma

amostra enquanto a parede de domínio se move, um pulso elétrico é produzido na bobina devido à mudança na magnetização. O pulso gerado é chamado de ruído de Barkhausen, o movimento das paredes de domínio está relacionado com as características microestruturais do material, tais como a presença de fases secundárias (58).

O uso de correntes parasitas e o ruído de Barkhausen, aliados ao ensaio de ultrassom foram utilizados para detectar a presença de fase sigma no aço inoxidável UNS S31803, onde um novo modelo de tratamento de dados para o ruído de Barkhausen foi proposto, visto que os modelos vigentes dizem respeito a um tratamento linear, enquanto o ruído é não linear. Os resultados obtidos por estes autores mostram que a velocidade do som (ensaio de ultrassom) só apresenta variações de velocidades significativas para os tempos de envelhecimento superiores a 30 minutos, na faixa de temperatura entre 800 e 900°C, limitando-se, portanto, a maiores quantidades de fase sigma que o nível crítico aceitado (59). Em relação às medidas magnéticas através das correntes de parasitas, foram detectados decréscimos da indutância e na reatância com o aumento do teor de fase sigma, resultando em um decréscimo na impedância. Porém, não foi possível atribuir os resultados obtidos somente pela precipitação de sigma, pois os mesmos foram influenciados pela precipitação de  $\gamma_2$ . Em relação aos resultados do ruído de Barkhausen, a nova metodologia proposta para a melhoria do tratamento de sinal mostrou-se bastante promissora.

Trabalhos comparando medidas de parâmetros magnéticos obtidos por ferritoscópio e magnetômetro indicam que ambos apresentam a sensibilidade adequada para a detecção de fase sigma (60). Entretanto, para ambas as técnicas existe uma limitação que se dá pelo fato que para longos períodos de exposição em temperaturas elevadas a fase sigma também pode precipitar da fase austenita (não magnética), logo não sendo detectada por métodos magnéticos (34). Além disso, as propriedades magnéticas utilizadas para avaliação, tal como a permeabilidade magnética e magnetização de saturação também são sensíveis a outros fatores microestruturais como aqueles causados pela deformação plástica.

A susceptibilidade magnética foi utilizada para diferenciar a decomposição espinoidal da formação de fase sigma, apesar de mencionar o fato que a fase sigma presente, mesmo que em baixíssimas quantidades (menos de 1%), deteriora seriamente as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão, não foi determinado um teor mínimo de fase sigma no qual a técnica seja capaz de diferenciar os efeitos oriundos destas fases (61).

Um indicativo da falta de sensibilidade na obtenção dos resultados obtidos por técnicas magnéticas é que, de um modo geral, estas se baseiam na indução magnética, onde

um campo magnético gerado por uma bobina interage com as fases magnéticas da amostra e as mudanças no campo magnético induzem uma voltagem proporcional ao conteúdo da fase ferromagnética. Esta voltagem fornece então o sinal que é avaliado para quantificar a quantidade de fase ferromagnética. A fase  $\sigma$  é paramagnética, logo sua precipitação deverá causar uma queda no sinal obtido. No entanto, os problemas relacionados à sensibilidade dos resultados advêm do fato que o decréscimo do sinal obtido não se deve apenas à precipitação de fase  $\sigma$ , mas também a outros microconstituintes paramagnéticos, tais como nitretos e carbeto de cromo e principalmente de austenita secundária (59). Além disso, outro fator limitante se dá pelo fato de que para longos períodos de exposição em temperaturas elevadas, a fase sigma também pode precipitar da fase austenita (não magnética), não sendo detectada pelo método (34). Ademais, propriedades magnéticas utilizadas para avaliação, tal como a permeabilidade magnética, também são sensíveis a outros fatores microestruturais como aqueles causados pela deformação plástica e também pelo tamanho de grão da fase ferrítica (60).

A técnica de Polarização Eletroquímica de Reativação Cíclica com Ciclo Duplo, EPR-DL, é método amplamente empregado para determinar o grau de sensitização da microestrutura devido à presença de fases secundárias (62). Este método ganhou especificações pela norma ISO 12732, Medidas de Reativação Potenciocinética usando o Método do Ciclo Duplo, “*Electrochemical Potentiokinetic Reactivation Measurement Using the Double Loop Method*” (65). Fatores microestruturais tais como tamanho de grão e condições finais não são levados em consideração no ensaio de EPR-DL.

A técnica de EPR-DL consiste em polarizar a amostra anodicamente desde o potencial de circuito aberto através da região ativa até a região de passivação, formando uma camada de passivação sobre a amostra. Então, a direção de varredura do potencial é revertida. Na varredura reversa, quando não há zonas sensitizadas, o filme passivo pode permanecer quase até o potencial de corrosão dependendo da taxa de varredura empregada. Caso o material esteja sensitizado, pode ocorrer um processo de reativação que irá fornecer um pico de corrente nesta varredura, conforme mostrado na figura 2.8. Os parâmetros de controle da técnica de EPR-DL são a taxa de varredura e solução de ataque (63,64).

O grau de sensitização do material é avaliado pela razão entre  $I_r/I_A$ , onde  $I_r$  corresponde a corrente de pico de reativação e  $I_A$  corresponde ao pico de ativação, ou de modo alternativo as correspondentes cargas  $Q_r$  e  $Q_A$  também podem ser utilizadas. Segundo a norma ISO 12732 (65), quando a razão  $I_r/I_A$  for menor que 0,01 o material é considerado não

sensitizado (sem a precipitação de carbonetos de cromo), assim, se a razão  $I_r/I_A$  for entre 0,01 e 0,05 o material é considerado moderadamente sensitizado e se a razão  $I_r/I_A$  for maior que 0,05 o material é considerado sensitizado.

Esta técnica oferece uma oportunidade de medida não destrutiva do grau de sensitização de diferentes tipos de aços inoxidáveis com simplicidade (66). Dados recentes mostram resultados para detecção de fase sigma em campo, através de uma sonda desenvolvida para este método, porém a detecção ainda limita-se a frações volumétricas de sigma maiores que 8%, para as quais a microestrutura do material já se encontra fragilizada (67).

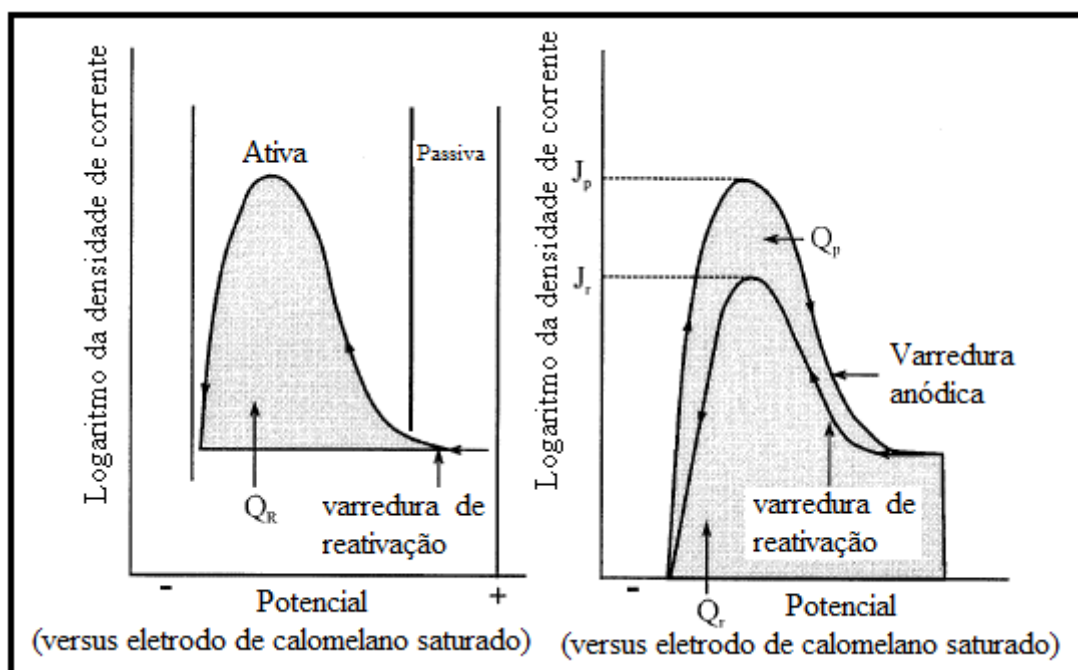


Figura 2. 9: Representação esquemática dos picos obtidos no ensaio de EPR -DL.

Fonte: Adaptado de: CIHAL, V.; STEFEC, R. On the development of electrochemical potentiokinetic method. *Electrochimica Acta*. v. 46, p. 3867-3877, 2001.

Uma informação importante acerca da metodologia de ensaio de EPR-DL é que esta constitui um método de medida indireto uma vez que se refere à medida do empobrecimento de cromo na matriz do material causado pela precipitação de intermetálicos, esta perda de cromo é proporcional ao teor de fases deletérias, de onde se faz a estimativa por meio do grau de sensitização (68). Outro fator de importância diz respeito à aplicabilidade da técnica em regiões tais como na ZTA em soldagem, uma vez que a ZTA pode ter pequenas dimensões enquanto que a área de contato (eletrodo de trabalho) comumente utilizada na técnica de DL EPR é de 1 cm<sup>2</sup>, o que poderia gerar problemas para aplicações da técnica neste enfoque.

A fragilização em baixa temperatura do aço duplex SAF 2205 foi estudada com base nas variações nas propriedades mecânicas e eletroquímicas após o envelhecimento por 5000 horas a 335, 365 e 400°C. Para o propósito da avaliação de forma não destrutiva da fragilização por envelhecimento térmico, foi utilizado o método Polarização Eletroquímica de Reativação Cíclica com Ciclo Duplo (EPR-DL) e polarizações anódicas em ácido acético e soluções de HCl. As propriedades eletroquímicas foram relacionadas com as propriedades mecânicas através dos ensaios de impacto, tensão e microdureza Vickers (6).

Os parâmetros eletroquímicos propostos na norma ISO 12732 usados para quantificar fases indesejáveis pela técnica de EPR-DL foram reavaliados. Como resultado dessa reavaliação concluiu-se que para diferentes condições de envelhecimento, as fases indesejadas foram satisfatoriamente detectadas pelo método de EPR-DL. Um novo protocolo de ensaio foi elaborado para a melhor compreensão da relação entre a corrente de pico de reativação e anódico,  $I_r/I_a$  e a presença de fases secundárias (12).

O método da energia térmica, “*Thermoelectric Power*” (TEP) foi utilizado para calcular o grau de sensitização do aço inoxidável duplex UNS S31803 envelhecido a 700°C por 240 horas. Uma comparação com a Polarização Eletroquímica de Reativação Cíclica com Ciclo Duplo, EPR-DL foi feita para avaliar a capacidade do método de TEP para a avaliação das variações graduais da microestrutura produzidas pelo envelhecimento térmico. Entretanto, nenhuma variação no grau sensitização do material foi obtida em tempos inferiores a 60 minutos por ambas as técnicas devido a cinética de precipitação de fase sigma na temperatura estudada ser baixa. De forma que os resultados foram satisfatórios em tempos superiores a 60 minutos, indicando que o método da energia térmica pode ser usado para monitorar a susceptibilidade à corrosão intergranular em aços inoxidáveis duplex UNS S31803, contudo uma quantificação do teor mínimo de fase sigma detectável não foi efetuado (5, 69).

Com base na norma ASTM G150-99, Método de Ensaio Padrão para Temperatura Crítica de Pite Eletroquímica, “*Standart Test Method for Electrochemical Critical Pitting Temperature*” (70) foi observada a possibilidade de utilização da temperatura crítica de pite para verificação e quantificação da presença de sigma no aço UNS S31803 com a possibilidade da realização do ensaio em campo, no entanto, os resultados obtidos mostraram que o método necessita de uma série de ajustes no que se refere à sensibilidade da técnica para a detecção de fase sigma em pequenas quantidades. Neste mesmo trabalho afirmou-se que o teor máximo de fase sigma tolerável em juntas soldadas do aço duplex está em torno de 2,5% (71).

A técnica eletroquímica de Voltametria de Varredura Linear foi utilizada para correlacionar as propriedades mecânicas e eletroquímicas do aço UNS S 31803, esta correlação mostrou a possibilidade de utilização de um parâmetro eletroquímico para caracterizar e quantificar eletroquimicamente a presença de fases intermetálicas no aço UNS S 31803. Esta correlação mostrou a possibilidade da criação de um Ensaio Não Destrutivo (END) para a detecção e quantificação de fase sigma e fase chi (13). O principal ganho da utilização desta técnica é que por utilizar uma pequena área de eletrodo e um eletrólito seletivo a fase em questão, a voltametria linear é capaz de detectar correntes na ordem de nanoampères que estão relacionadas a baixíssimos teores de fase sigma. O aperfeiçoamento desta técnica permite criação de uma metodologia de ensaio com alta sensibilidade para determinação de pequenas alterações microestruturais causadas pela precipitação de fases intermetálicas, podendo ser aplicada em processos industriais tais como na detecção de fase sigma na ZTA resultante da soldagem de tubulações desta classe de materiais.

## 2.5. O MÉTODO ELETROQUÍMICO DE VOLTAMETRIA DE VARREDURA LINEAR.

A imersão de um metal sob a forma de lâmina em soluções eletrolítica leva ao estabelecimento de uma diferença de potencial entre as duas fases: sólida e líquida. A técnica de voltametria linear envolve uma reação na superfície do eletrodo, ou seja, a medida de uma corrente elétrica em um eletrodo metálico imerso em uma solução eletrolítica que apresente reatividade em relação ao eletrodo metálico em questão. Logo a compreensão dos fenômenos envolvidos na técnica envolve o entendimento do comportamento de um material metálico imerso em uma solução (72, 73).

A ocorrência de um processo de oxidação/ redução na superfície do eletrodo depende de dois fatores essenciais: natureza química da espécie eletrolítica e do potencial aplicado. A interpretação da corrente obtida como função do potencial aplicado, envolve a compreensão de uma série de fenômenos que ocorrem na superfície do eletrodo, sendo estes fenômenos controlados por uma série de variáveis listadas na figura 2.10 (72,73).

As correntes obtidas são provenientes de duas fontes; correntes capacitivas que dizem respeito ao carregamento da dupla camada elétrica e correntes faradáicas, que dizem respeito à oxidação/ redução do eletrólito no eletrodo de trabalho. Portanto, ao se realizar medidas voltamétricas, deve-se sempre priorizar aparatos experimentais que diminuam a

contribuição de correntes capacitivas, o que pode ser realizado por meio da redução da área do eletrodo de trabalho.

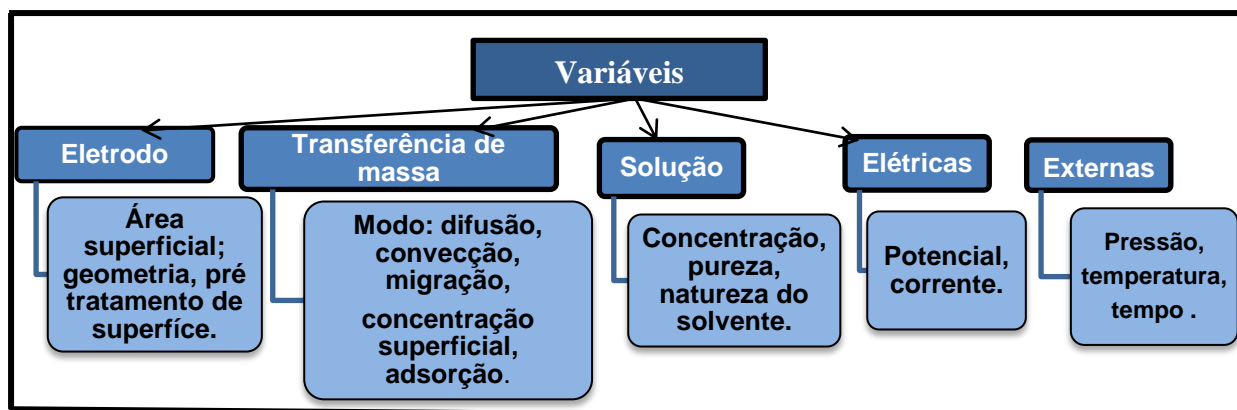


Figura 2. 10: Variáveis que podem influenciar a reação que ocorre na superfície do eletrodo.

Fonte: O autor (2017).

Na medida em que se varia linearmente, em função do tempo, o potencial do eletrodo de trabalho em relação ao eletrodo de referência, varia-se também a corrente entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo. A aquisição desses dois parâmetros, feita de forma simultânea, é conhecida como voltamograma, que é constituído de um gráfico de densidade de corrente versus potencial de varredura.

O aparato experimental utilizado para a realização de voltametria linear é constituído de um eletrólito, de um eletrodo de trabalho (onde serão realizadas as medidas), um contra-eletrodo e um eletrodo de referência.

O eletrodo de trabalho, que se oxida ou reduz no eletrólito, tem seu potencial variando linearmente com o tempo em relação ao eletrodo de referência. O eletrodo de referência permanece com seu potencial constante durante todo o experimento, para que, entre o eletrodo de trabalho e o de referência, o potencial possa ser controlado. O terceiro eletrodo, chamado de contra-eletrodo ou eletrodo auxiliar, geralmente é constituído de um fio de platina em espiral (material inerte). Na célula eletroquímica a corrente varia sempre entre este eletrodo e o eletrodo de trabalho.

## 2.6. ELETRODOS DE ÁREA REDUZIDA (MICROELETRODO)

Embora o eletrodo de trabalho empregado para a realização das medidas do presente trabalho não tenha as dimensões da ordem de micrometros a teoria utilizada para compreender e interpretar fenômenos empregados aqui é a teoria desenvolvida para microeletrodos, uma



vez que as dimensões do eletrodo de trabalho são pequenas e o mesmo não deve ser tratado como a teoria para eletrodos convencionais.

O termo microeletrodo foi utilizado e inventado em 1939 e o primeiro trabalho científico empregando este tipo de aparato para realização de medidas voltamétricas é datado de 1939 (74,75). Estes artigos tratavam basicamente do estudo da eletrólise e da descrição matemática para processos difusivos envolvendo voltametrias com microeletrodos. Atualmente, a teoria para tais experimentos já é bem consolidada, embora que ainda não se tenha exata bem definida, é estabelecido que o termo microeletrodo deve ser empregado em situações onde o raio crítico do eletrodo tenha dimensões próximas à da camada difusa (72).

Entre as vantagens da utilização de um microeletrodo estão:

Obtenção de correntes de baixa amperagem (da ordem de nano Amperes) com uma alta densidade de corrente local decorrente da razão  $j = i/A$ , podendo detectar pequenas variações microestruturais decorrentes da precipitação de fases intermetálicas.

Baixa sensibilidade à queda Ôhmica que os mesmos apresentam, minimizando efeitos do carregamento da camada capacitiva, fornecendo apenas correntes faradáicas que no presente trabalho estão diretamente relacionadas à formação de óxidos hidratados de elementos químicos presentes nas fases deletérias dos aços inoxidáveis, aumentando desta forma a acurácia do método para a determinação de teores críticos de detecção.

As altas taxas de difusão que podem ser obtidas em eletrodos de área reduzida são decorrentes da não uniformidade da densidade de corrente obtida em relação aos eletrodos convencionais conforme mostrado na figura 2.11.

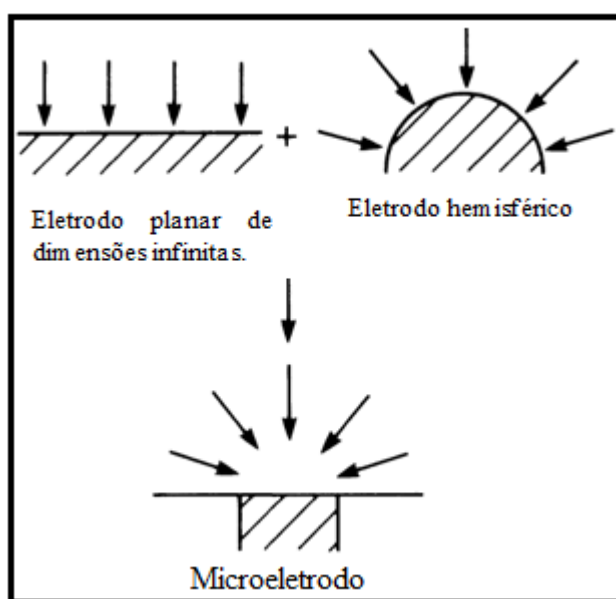


Figura 2. 11: Representação esquemática mostrando a densidade de corrente uniforme para eletrodos planares e esférico / semi-esférico e a combinação de ambas gerando uma não uniformidade para o microeletrodo.

Fonte: Adaptado de: BRETT, C. M. A. e BRETT, A. M. O. **Electrochemistry. Principles, Methods, and Applications**. EUA: Oxford University Press Inc., 1.Ed. 1993.

Esta não uniformidade gera um campo de difusão diferenciado devido à contribuição radial dando o comportamento distinto ao microeletrodo, quando comparado aos eletrodos de área convencional em que difusão é puramente linear.

Além da escolha do reagente adequado, a uniformidade do eletrodo no que diz respeito à área de exposição do mesmo é de essencial importância para assegurar a repetitividade e reprodutibilidade dos resultados. O limite de detecção teórico para a técnica de voltametria é normalmente estabelecido como três vezes o desvio padrão das medidas, com o uso do microeletrodo altas densidades de correntes são obtidas com baixa corrente local (corrente baixa dividida por área pequena), logo o limite de detecção teórico é baixo, de forma que pequenas modificações na estrutura dos aços inoxidáveis devido à precipitação de fases intermetálicas e demais constituintes em cromo e molibdênio podem ser detectadas (72).

## 2.7. POTENCIAL ELETROQUÍMICO

### 2.7.1. Natureza física dos potenciais de fases

A atividade eletroquímica de um metal em uma solução leva em consideração a distribuição das cargas elétricas na superfície do material e as características de atividade dos íons em solução, a junção destas duas propriedades resulta no parâmetro conhecido como potencial eletroquímico (72,73).

O potencial elétrico em um dado ponto dentro de uma fase específica definido como  $\varphi(x,y,z)$  que pode ser definido como o trabalho necessário para mover uma carga positiva, sem interações materiais, desde o infinito até um ponto  $(x,y,z)$ , sendo este trabalho realizado contra o campo elétrico e pode ser definido como:

$$\varphi(x, y, z) = \int_{\infty}^{x,y,z} -\varepsilon \cdot dl \quad (4)$$

Onde  $\varepsilon$  é o módulo do vetor campo elétrico e  $dl$  é um infinitesimal tangente ao caminho na direção do movimento. Como a integral é realizada por todo caminho entre dois pontos a diferença de potencial entre os pontos  $x',y',z'$  e  $x,y,z$  é determinada por:

$$\varphi(x', y', z') - \varphi(x, y, z) = \int_{x,y,z}^{x',y',z'} -\varepsilon \cdot dl \quad (5)$$

Fases condutoras têm algumas propriedades de fundamental importância. Quando nenhuma corrente passa por uma fase condutora, não existe nenhum movimento resultante de portadores de carga. Então o campo elétrico no interior da fase deve ser zero. Caso o campo não seja nulo, os portadores de carga devem se mover no sentido a anular o campo elétrico.

No caso de um material imerso em uma solução, surge uma diferença entre o balanço das cargas do metal e as cargas provenientes da solução dando origem a uma diferença de potencial interfacial. Esta diferença depende do desequilíbrio de cargas e do tamanho físico da interface.

Um modelo pode ser feito considerando um metal em uma solução aquosa imersa de seus próprios íons. No metal, o íon é fixo na rede em uma dada posição com elétrons livres embebidos em sua estrutura. Na solução, o íon é hidratado e pode interagir com demais íons em solução. Portanto, o estado energético do íon depende claramente do ambiente químico que se manifesta por meio de curta distância pelas forças que são em sua maioria de natureza elétrica. Desta forma, a energia para ocorrer uma dada reação depende de dois fatores: da natureza do íon e da posição ocupada pelo mesmo. Não é possível separar experimentalmente essas duas contribuições, no entanto isso pode ser descrito matematicamente pelo potencial eletroquímico,  $\bar{\mu}_i^\alpha$ , para uma determinada espécie  $i$  com carga  $z$  na fase  $\alpha$ .

$$\bar{\mu}_i^\alpha = \mu_i^\alpha + Z_i F \varphi^\alpha \quad (6)$$

O  $\mu_i^\alpha$  é o potencial químico:

$$\mu_i^\alpha = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (7)$$

Onde  $n_i$  é o número de mols  $i$  na fase  $\alpha$ , logo o potencial químico deverá ser:

$$\bar{\mu}_i^\alpha = \left( \frac{\partial \bar{G}}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (8)$$

Onde a energia eletroquímica livre  $\bar{G}$  difere da energia química livre pela inclusão de efeitos de larga escala do meio elétrico. Algumas propriedades do potencial eletroquímico são:

O potencial eletroquímico dos elétrons em uma fase  $\alpha$ ,  $\bar{\mu}_e^\alpha$ , é a energia de Fermi e corresponde a energia elétrica (não ao potencial elétrico)  $E_F^\alpha$ . A energia de Fermi representa a energia média dos elétrons disponíveis na fase  $\alpha$  e é relacionada ao potencial químico dos elétrons na fase.

Para um metal inerte em contato com uma solução a condição para o equilíbrio elétrico é que os níveis de Fermi para as duas fases sejam iguais, isto é:

$$E_F^S = E_F^M \quad (9)$$

Esta condição equivale a dizer que o potencial eletroquímico de ambas as fases são iguais, ou que a energia média dos elétrons disponíveis são as mesmas para ambas as fases. Quando um metal inicialmente descarregado é colocado em contato com uma solução ocorre o desequilíbrio de cargas na interface. O equilíbrio é obtido pela transferência de elétrons entre as duas fases, com os elétrons fluindo da fase de maior energia de Fermi para a fase de menor energia de Fermi.

A energia de Fermi segundo o modelo de gás de elétrons em um metal é dada (com boa aproximação) pela seguinte relação:

$$\varepsilon_F = \frac{h^2}{8m} \left( \frac{3n}{\pi} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (10)$$

Onde  $h$  é a constante de Planck,  $m$  a massa do elétron e  $n = \frac{\eta}{V}$  é a densidade de elétrons livres do material (76). Os valores da energia de Fermi para os principais elementos constituintes do aço inoxidável duplex, calculados de acordo com a relação 10 é apresentada na tabela 2.3.

**Tabela 2. 3: Energia de Fermi calculada para os principais elementos de liga do aço UNS S 31803**

<b>Metal</b>	<b>Energia de Fermi, <math>\varepsilon_F</math> (eV)</b>
Cromo	14,3
Molibdênio	14,6
Níquel	11,6
Ferro	11,0

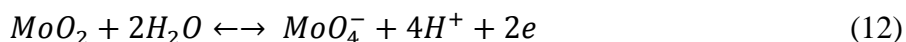
Fonte: O autor (2017).

Obviamente, a determinação da energia de Fermi de um material multifásico como é o caso do aço inoxidável é bastante complexa, no entanto a tabela 2.3 que fornece a energia

dos principais elementos de liga do aço inoxidável, inclusive os elementos cromo e molibdênio, principais elementos das fases intermetálicas, que coincidentemente apresentaram os maiores valores de energia. Esses resultados apresentam a complexidade da resposta obtida em um ensaio eletroquímico de voltametria, no qual considerando somente a parte elétrica do sistema já seria de difícil interpretação a nível eletrônico.

A energia de Fermi fornece a parte elétrica para o sistema composto por metal e a solução. A parte química correspondente ao potencial químico refere-se à atividade dos íons em solução e pode ser ajustada variando-se os parâmetros: velocidade de varredura e concentração, os quais controlam a taxa de reação na superfície do eletrodo. Portanto, o princípio da técnica baseia-se em ajustar uma condição adequada de potencial eletroquímico que forneça a melhor resposta na voltametria para o sistema composto por metal e eletrólito, isto é feito empregando eletrólitos seletivos aos elementos químicos presentes nas fases intermetálicas.

A seletividade dos reagentes hidróxidos empregados em ataques eletrolíticos<sup>2</sup> se deve ao fato que os aços inoxidáveis e demais ligas, contendo cromo e molibdênio, serem susceptíveis a dissolução transpassiva uma vez que os óxidos desses elementos são estáveis em altos potenciais anódicos. A dissolução do cromo pode ocorrer devido à oxidação do óxido de cromo III, sólido, para o óxido de cromo VI, solúvel. De modo similar, o óxido de molibdênio IV é oxidado ao óxido solúvel de molibdênio VI, conforme mostram as equações 20 e 21 (9, 77).



Desta forma a técnica de voltametria que assim como no ataque eletrolítico envolve a aplicação de um potencial na superfície do material (eletrodo de trabalho) uma vez realizada em solução de hidróxidos, deverá promover a oxidação seletiva destes elementos (cromo e molibdênio), cuja resposta eletroquímica deverá se atenuar em relação à precipitação de intermetálicos cuja estequiometria é rica nestes elementos.

Desta forma, a técnica de voltametria empregando eletrólitos seletivos aos elementos químicos presentes nos aços inoxidáveis consiste em uma de medida direta da corrente de

---

<sup>2</sup> Ataques eletrolíticos (*Electrolytic Etching*) são ataques metalográficos utilizados para revelar seletivamente a presença de fases intermetálicas, diferem dos ataques por imersão pela aplicação de um potencial estático previamente definido de acordo com a fase que se deseja atacar (77,79).

reação proveniente dos elementos químicos presentes nas fases intermetálicas, diferindo, por exemplo, do método de EPR-DL que faz uma estimativa através do grau de sensitização, ou seja, por meio do empobrecimento em cromo na matriz circundante as fases intermetálicas, caracterizando-o como um método de medida indireto.

Desta forma, os três pilares de fundamental relevância para a metodologia de ensaio a ser estudada no presente trabalho são: A utilização eletrodo de trabalho de área com dimensões reduzidas que fornece uma série de vantagens em relação aos eletrodos de tamanho convencional; o ajuste do potencial eletroquímico por meio da variação dos parâmetros de controle e a utilização de eletrólitos seletivos aos principais elementos que constituem as fases intermetálicas.

### 3. OBJETIVOS

Frente ao panorama apresentado sobre os modos de quantificação não destrutiva de fases deletérias em aços inoxidáveis duplex o presente trabalho tem como objetivo geral:

- ❑ Estudo e aplicação do método eletroquímico de voltametria de varredura linear para a criação de um END que permita a detecção e quantificação de pequenas quantidades (abaixo do teor crítico de 1%) de fases deletérias na estrutura do aço inoxidável duplex UNS S 31803.

E como objetivos específicos:

- ✓ Avaliar a seletividade dos ataques eletrolíticos para com a revelação das fases deletérias e distinção microestrutural das fases sigma e chi no aço inoxidável duplex UNS S 31803. Obter a correlação da fração superficial de fase sigma obtida por metalografia com valores obtidos por simulações computacionais via softwares *thermocalc* e *DICTRA*.
- ✓ Avaliar a sensibilidade da técnica por meio da diminuição da área do eletrodo e trabalho e instrumentar uma célula eletrolítica de modo a permitir a obtenção de medidas com elevado nível de precisão.
- ✓ Obter as condições ótimas de ensaio visando aumentar a confiabilidade da metodologia em relação ao nível crítico de fases deletérias a ser detectado.
- ✓ Correlacionar os parâmetros eletroquímicos e microestruturais.
- ✓ Identificar os efeitos de anisotropia e das condições iniciais das amostras (branco) na metodologia de ensaio desenvolvida.

No que se refere ao impacto do trabalho perante a literatura atual é a utilização do método da voltametria linear para a criação de um END de modo a permitir a detecção e quantificação de pequenas variações microestruturais decorrentes da precipitação de fase sigma e chi e quantificá-las por meio de um parâmetro eletroquímico, consistindo em uma metodologia de ensaio direta, por meio da oxidação seletiva dos elementos químicos presentes nas fases intermetálicas.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. MATERIAL (ELETRODOS DE TRABALHO)

O material de base utilizado no presente trabalho é o aço inoxidável duplex UNS S 31803 (SAF 2205), fornecido no formato de chapas retangulares de dimensões “275 mm x 100 mm x 5 mm”. Trata-se de um aço inoxidável produzido pela Outokumpo, laminado a quente e solubilizado a 1050°C por 5 minutos, cuja composição química obtida por análise química quantitativa por espectrofotometria de absorção atômica é apresentada na tabela 4.1.

Tabela 4. 1: Composição Química do aço UNS S 31803

Elemento	C	Si	Mn	P	Cu	S	Cr	Ni	Mo
Teor (g/100g)	0,02	0,34	1,44	0,03	0,24	0,00	22,6	5,66	3,13

Fonte: O autor (2017).

Apesar da técnica utilizada não ser capaz de detectar nitrogênio, uma comparação com os valores designados pela norma ASTM A 276 – 02a, Especificações Padrão para Barras e Chapas de Aços Inoxidáveis, “*Standard Specification for Stainless Steel Bars and Shapes*” (78) mostrados na tabela 4.2 indica que o aço encontra-se dentro dos padrões especificados pela norma para esta classe de aços.

Tabela 4. 2: Composição Química do aço UNS S 31803 segundo as especificações da norma ASTM A 276 – 02a

Elemento	C	Si	Mn	P	Cu	S	Cr	Ni	Mo
%	0,030	1,00	2,00	0,030	0,24	0,020	21,0-23,0	4,5-6,5	2,5-3,5

Fonte: Standard Specification for Stainless Steel Bars and Shapes

Deste aço foram retiradas as amostras para análises de metalografia e para os ensaios de voltametria linear.

### 4.2. TRATAMENTOS TÉRMICOS

As condições de tratamento térmico, aos quais as amostras para metalografia quantitativa e voltametria linear foram submetidas são mostradas na tabela 4.3. Estes tratamentos térmicos foram realizados em um forno do tipo mufla da marca EDG EQUIPAMENTOS, modelo FORNO MUFLA 1800 3P INOX, de fabricação brasileira, a qual



opera em 220 V, 15 A, 60 Hz e em sistema bifásico. As amostras foram resfriadas em água sem agitação.

Tabela 4. 3: Condições de tratamento térmico realizado no aço UNS S 31803

AMOSTRAS	TRATAMENTO TÉRMICO
1	Solubilizado a 1050 °C
2	Envelhecido a 870°C por 5 minutos
3	Envelhecido a 870°C por 10 minutos
4	Envelhecido a 870°C por 15 minutos
5	Envelhecido a 870°C por 20 minutos
6	Envelhecido a 870°C por 25 minutos
7	Envelhecido a 870°C por 30 minutos
8	Envelhecido a 870°C por 60 minutos

Fonte: O autor (2017).

A escolha da temperatura de 870°C se justifica pelo “joelho” da curva do diagrama TTT, conforme indicado pela figura 2.5, que compreende a maior cinética de precipitação de fase sigma ocorrer nesta temperatura. Os diferentes tempos empregados no tratamento térmico de envelhecimento visam obter amostras com diferentes teores de fases deletérias.

O tempo de solubilização é um parâmetro que altera a quantidade de ferrita e austenita, sendo, desta forma, um parâmetro que tem influência direta na precipitação de fases deletérias e visto que é o estado como o material é fornecido, apresenta também uma relação direta para as amostras tomadas como “branco”. Para verificar isoladamente influência do tempo de solubilização nas medidas obtidas no ensaio de voltametria linear, amostras do aço UNS S 31803 foram tratadas em forno a vácuo a 1110°C e nos tempos de 10, 20, 30 e 60 minutos empregando-se forno da marca EDG, modelo 10P-S e resfriadas em água sem agitação.

#### 4.3. ANÁLISES METALOGRÁFICAS

Para a quantificação do percentual em área de fase sigma precipitada como função do tratamento térmico empregado, as amostras foram embutidas em baquelite, lixadas em lixas na granulometrias de 80, 120, 220, 320, 400, 600, 800, 1000 e 1200 *mesh* e acopladas em uma célula eletroquímica de modo que as amostras ficaram em contato com uma solução eletrolítica de KOH 10% e foram submetidas a um potencial de 2V durante 60 segundos empregando uma fonte da marca Minipa MPL 1305M em voltagem contínua. Para a determinação em área superficial de fases deletérias, foi empregado o reagente KOH devido

ao fato deste eletrólito ser amplamente conhecido na literatura por revelar seletivamente a fase sigma (31).

Além deste, uma série de outros ataques eletrolíticos foram realizados empregando diferentes reagentes conhecidos na literatura para revelar seletivamente as fases intermetálicas na estrutura dos duplex, os reagentes empregados e seus respectivos parâmetros de ataque estão contidos na tabela 4.4.

Tabela 4. 4: Reagentes utilizados para ataques metalográficos e as respectivas fases reveladas

Reagente	Tipo de ataque	Concentração	Tempo de ataque	Potencial Empregado	Fase revelada	Ref.
KOH	Potenciostático	10 %	60 s	2 V	Sigma	9, 77, 79
NaOH	Potenciostático	10 mol/L	15 s	16 V	Sigma, chi e ferrita	51, 77, 80,81
Ácido Oxálico	Potenciostático	10%	30 s	6 V	Sigma, chi e contorno de grão	51, 62, 82

Fonte: O autor (2017).

As especificações (nome, fórmula química, marca, pureza e peso molar) dos reagentes para a preparação dos ataques metalográficos são apresentadas na tabela 4.5.

Tabela 4. 5: Especificações dos reagentes químicos utilizados para realização dos ataques metalográficos

Nome	Hidróxido de Potássio	Hidróxido de Sódio	Ácido oxálico
Fórmula	KOH	NaOH	$C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$
Marca	NEON	NEON	LabSynth
% Pureza	99	99	99,5
Peso molar (P.M.)	56,11	40	126,07

Fonte: O autor (2017).

Para averiguar a morfologia dos precipitados em diferentes seções do material foram retiradas amostras de acordo com a configuração de cortes mostrados na figura 4.1. A mesma sequência de cortes foi utilizada para os ensaios de voltametria.

O microscópio ótico utilizado foi da marca Olympus BX51M, equipado com uma câmera CCD (Dispositivo de carga acoplada) para aquisição digital das imagens. O sistema de aquisição digital de imagens acoplado ao computador por meio do software OIM analysis 5.0.

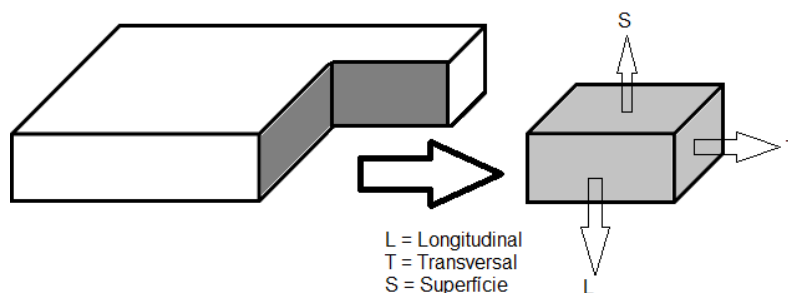


Figura 4. 1: Configuração de cortes para retirada das amostras em diferentes seções do material.

Fonte: O autor (2017)

As análises de microscopia eletrônica de varredura e de análise de foram realizadas em um microscópio da marca TESCAN VEGA3 LMU. Neste equipamento foram realizadas imagens das amostras do aço UNS S 31803 nas condições de ataque indicadas na tabela 4.4 e também sem ataque.

#### 4.4. VOLTAMETRIA LINEAR

O tratamento superficial da superfície do eletrodo de trabalho para a realização de voltametria foi o lixamento das amostras até a granulometria de 600 *mesh*. Além disso, antes da realização das medidas as amostras foram submetidas a um tempo de condicionamento de 8 s no potencial de -0,7V. As medidas foram realizadas na temperatura de 25°C e na faixa de potencial de -0,7 a 0,7V, consistindo em um processo anódico (sentido de evolução do oxigênio).

O aparato experimental utilizado para a realização das análises de voltametria linear está representado na figura 4.2. As medidas foram realizadas com um potenciostato da marca Gamry modelo (Reference 600, Potentiostat/ Galvanostat/ ZRA). Como eletrodo de referência foi utilizado o eletrodo calomelano saturado ( $Hg_2Cl_2 + 2e^- \leftrightarrow 2Hg + 2Cl^-$ ) como contra-eletrodo um fio de platina em espiral e como eletrodo de trabalho as amostras do aço inoxidável. O eletrólito utilizado inicialmente foi KOH em diferentes concentrações e as voltametrias realizadas com diferentes taxas de varredura, sendo elas 1, 2, 5, 7 e 10 mV/s.

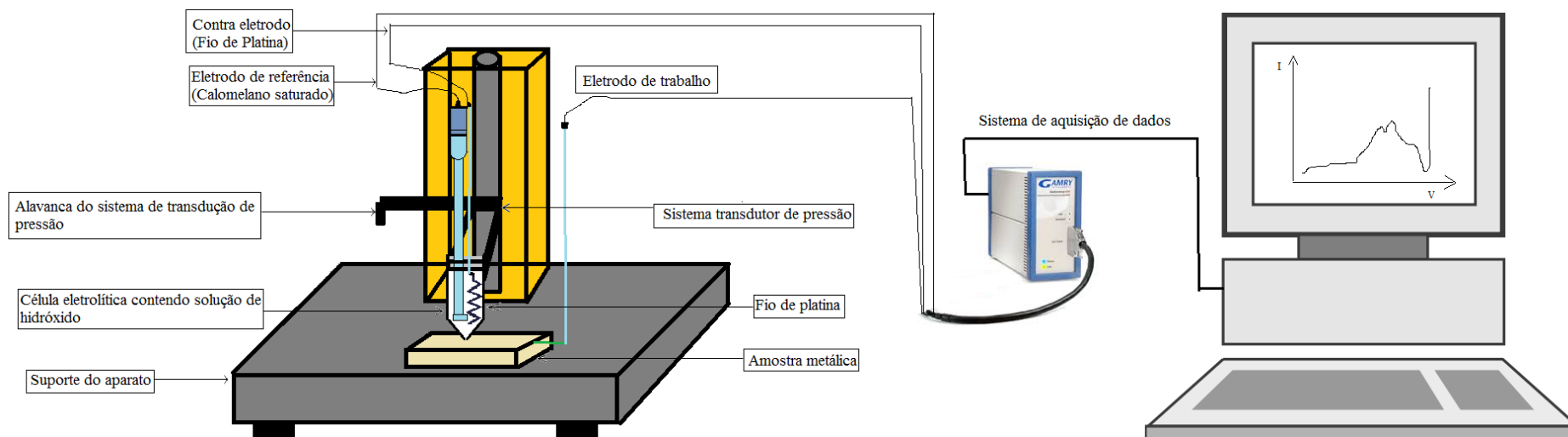


Figura 4. 2: representação esquemática do aparato experimental utilizado para a realização das medidas de voltametria linear.

Fonte: O autor (2017).

Foram utilizadas duas células eletrolíticas para a realização deste trabalho. A primeira delas consistia em um ponteiro de pipeta conectado ao corpo da célula eletrolítica por meio de um adesivo do tipo “anti-impacto”. A figura 4.3 mostra a representação esquemática da célula utilizada inicialmente. Esta célula apresentava problemas relacionados à reprodutibilidade dos experimentos, ocasionando vazamentos. Sua utilização serviu para verificar a sensibilidade da técnica de voltametria perante variações de concentração do eletrólito e da velocidade de varredura e na diminuição da área do eletrodo.

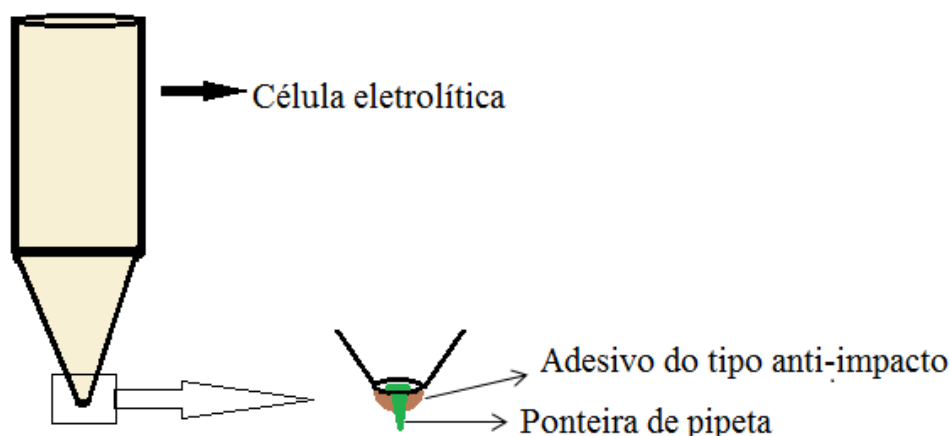


Figura 4. 3: Representação esquemática da célula eletrolítica adaptada com ponteira de pipeta.

Fonte: O autor (2017).

Visando eliminar problemas de reprodutibilidade do experimento causados por vazamento do eletrólito na interface da célula com o metal, foi usinada uma célula eletrolítica em teflon, com as dimensões de projeto (em milímetros) mostrada na figura 4.4. Após a realização do orifício que dá origem a área de exposição do eletrodo de trabalho, foi feita a medição do diâmetro para o posterior cálculo da área por meio do microscópio eletrônico de varredura, resultando em uma área de exposição de  $0,0054 \text{ cm}^2$ .

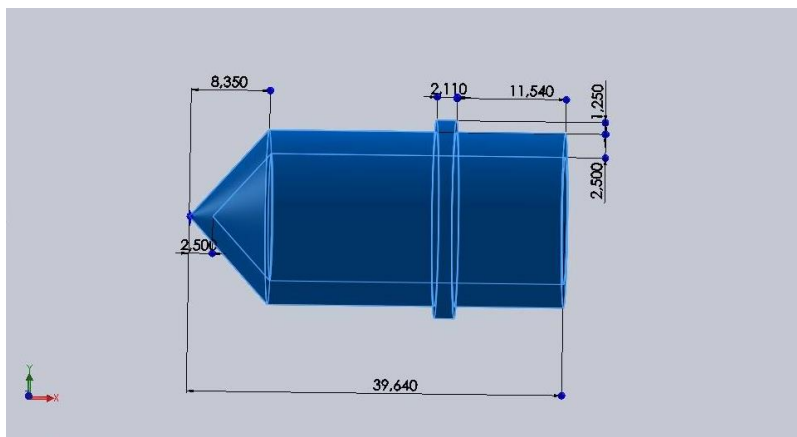


Figura 4. 4: Projeto da célula eletrolítica utilizada para realização das medidas de voltametria linear.

Fonte: O autor (2017).

#### 4.5. CÁLCULO DA DENSIDADE DE CARGA

A área sob a curva do voltamograma (gráfico densidade de corrente) [ $A/cm^2$ ] versus potencial [V] dividido pela taxa de varredura [ $V/s$ ] fornece um importante parâmetro de análise, a densidade de carga, ou seja, conforme mostra a análise dimensional dada pela equação 13, a quantidade de carga em Coulombs por unidade de área.

$$\frac{\left(\left(\frac{A}{cm^2}\right) \cdot V\right)}{\frac{V}{s}} = \left(\frac{A}{cm^2}\right) \cdot V \cdot \left(\frac{s}{V}\right) = \left(\frac{\frac{C}{s}}{cm^2}\right) \cdot s = \frac{C}{cm^2} \quad (13)$$

Sendo A = Amperes, V = Volts, C = Coulombs. A parcela  $A/cm^2$  corresponde à unidade de densidade de corrente,  $V/s$  corresponde à unidade de velocidade de varredura e  $C/s = A$ .

Para este cálculo foi utilizada apenas a área da primeira metade do pico, uma vez que o processo de formação de um filme de óxido envolve etapas distintas conforme indicado na figura 4.5, sendo elas a dissolução ativa da espécie oxidada, a nucleação e crescimento do filme, resultando na formação do pico de densidade de corrente, processo no qual o filme está completamente formado, e envelhecimento do filme.

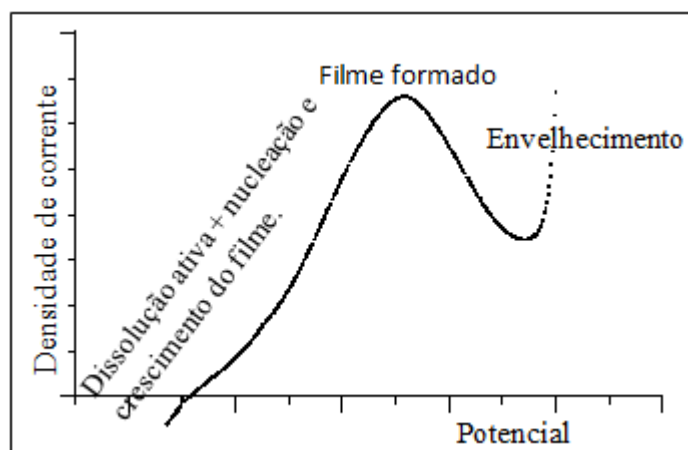


Figura 4. 5: Processos envolvidos na formação de um filme de óxido durante uma medida de voltametria  
 Fonte: O autor (2017).

Na figura 4.6 a) são apresentados dois parâmetros correspondentes à definição do pico: o potencial de pico, denotado por  $E_p$ , e a densidade de corrente de pico, denotada por  $I_p$ , cabe ressaltar que os valores referidos no voltamograma são sempre normalizados pela divisão da corrente pela área de exposição do eletrodo de forma a fornecer uma densidade de corrente ( $j$ ).

Conforme pode ser observado, o pico não é simétrico se eixo de simetria for definido como a densidade de corrente de pico. Logo foi elaborada uma rotina de procedimentos, inicialmente traçando-se uma linha de base do início ao final do pico, esta linha de base foi subtraída e então realizada a integração correspondente à metade do pico, assegurando desta forma que somente a carga de nucleação e crescimento do filme tenha sido avaliada.

O software utilizado para o tratamento de dados marca automaticamente o parâmetro  $J_p$ , como pode ser observado pelo traço vermelho na figura 4.6 b). Observa-se também que, mesmo após a realização da subtração da linha de base o pico não apresenta simetria devido aos diferentes mecanismos associados a sua formação. Neste caso especificamente, devido à proximidade do potencial de pico associado à formação de fase sigma com o potencial da reação de evolução do oxigênio. Desta forma, uma aproximação adotada para a suposição da simetria do pico foi a integração até a metade deste e sua multiplicação por 2.

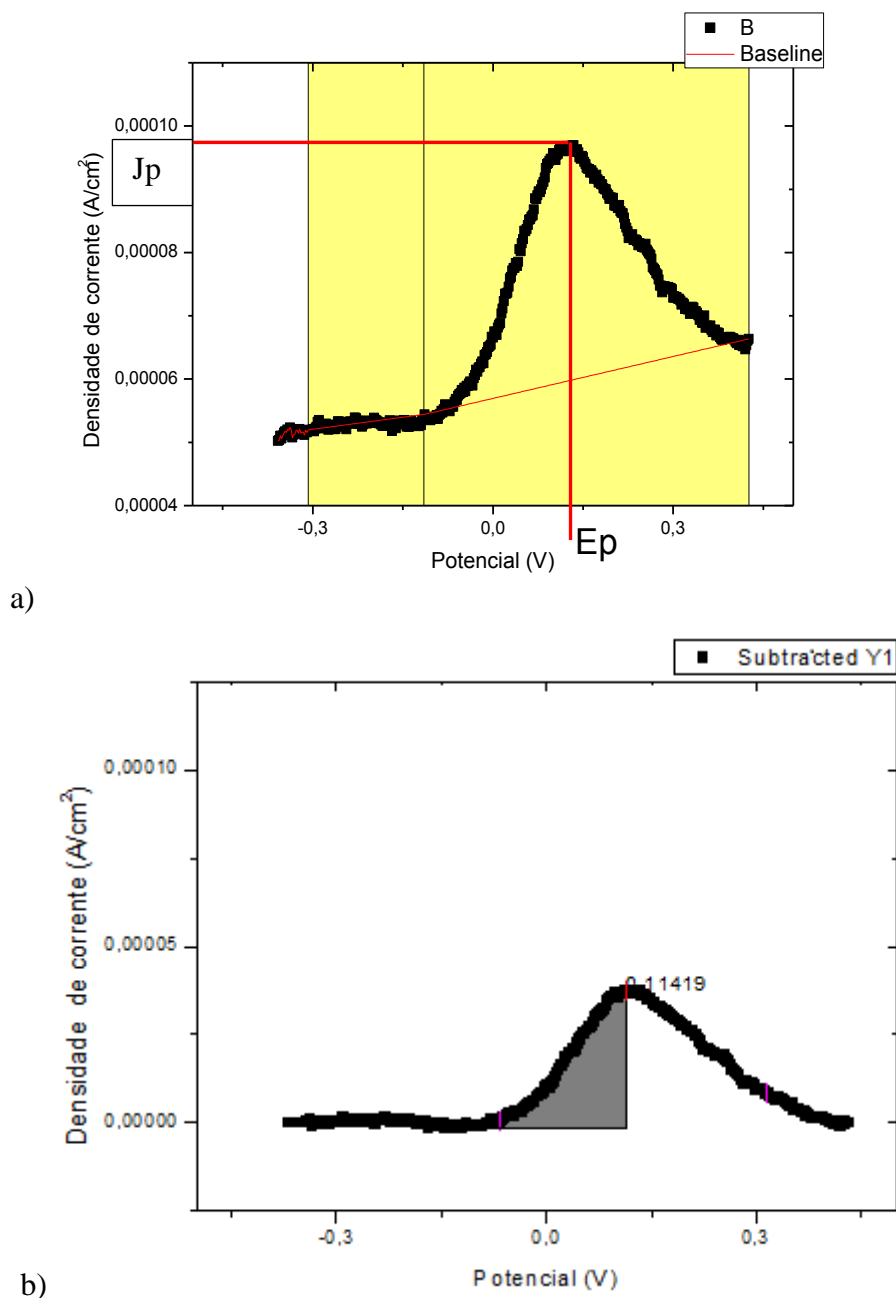


Figura 4. 6: Metodologia adotada para o cálculo da densidade de carga. a) Ajuste da linha de base e potenciais e densidade de corrente de pico, b) curva após a subtração da linha de base e integração até a metade do pico.

Fonte: O autor (2017).

Para averiguar a melhoria da precisão das medidas no ensaio de voltametria decorrente dos procedimentos adotados para tal fim, foi necessário estabelecer um parâmetro que estivesse associado à dispersão das medidas e, portanto, pudesse ser adotado como erro para o método de ensaio proposto. Este parâmetro foi obtido através dos seguintes procedimentos: Primeiro foi efetuado o desvio padrão da média pela seguinte equação:



$$\Delta x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - x_N)^2}{N-1}} \quad (14)$$

Onde  $x_i$  é o valor de uma medida e  $x_N$  é o valor da média e  $N$  é o número de medidas realizadas. À medida que se realiza mais medidas, a compensação dos erros aleatórios entre si vai melhorando e a média do conjunto de medidas,  $x_N$ , torna-se uma grandeza mais precisa. O erro padrão associado a média,  $S$ , definido como:

$$S = \frac{\Delta x}{\sqrt{N}} \quad (15)$$

Este foi o parâmetro adotado como erro para fins de comparação em procedimentos que foram realizados para elevar a precisão da metodologia de ensaio.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. ANÁLISE METALOGRÁFICA

Diversos ataques eletrolíticos são encontrados na literatura para revelar seletivamente a presença de fases deletérias na estrutura dos aços inoxidáveis, entre esses ataques, os que empregam soluções alcalinas têm o maior destaque e dentro desta gama o KOH é amplamente conhecido por revelar seletivamente a fase sigma (31). A figura 5.1 apresenta as metalografias obtidas com ataque eletrolítico em solução de KOH 10%, 2 V durante 60 s, onde a partir de 10 minutos de tratamento térmico é possível observar a presença de fases intermetálicas denotadas em um tom escuro em relação a matriz.

A amostra 1, solubilizada a 1050°C, foi designada como “branco” pois representa um estado em que normalmente o material é utilizado, e não apresenta nenhum teor de fase sigma, sendo de essencial importância para a comparação dos parâmetros que serão obtidos para as amostras envelhecidas.

As imagens foram submetidas à análise quantitativa seguindo as recomendações da norma ASTM E1245-03; Prática padrão para determinação de inclusão ou constituinte de segunda fase de metais por análise automática de imagens, *Standard practice for determining the inclusion or second phase constituent content of metals by automatic image analysis* (83), para a determinação da porcentagem em área (direção S) da quantidade de precipitados de fases intermetálicas. A visualização gráfica do aumento do teor de fases deletérias com o tempo de tratamento térmico do aço UNS S 31803 é apresentado na figura 5.2 e pode se notar que ocorre um rápido aumento na quantidade de fases intermetálicas a partir de 10 minutos de tratamento térmico. A quantidade de fases deletérias referente a estas análises é apresentada na tabela 5.1.

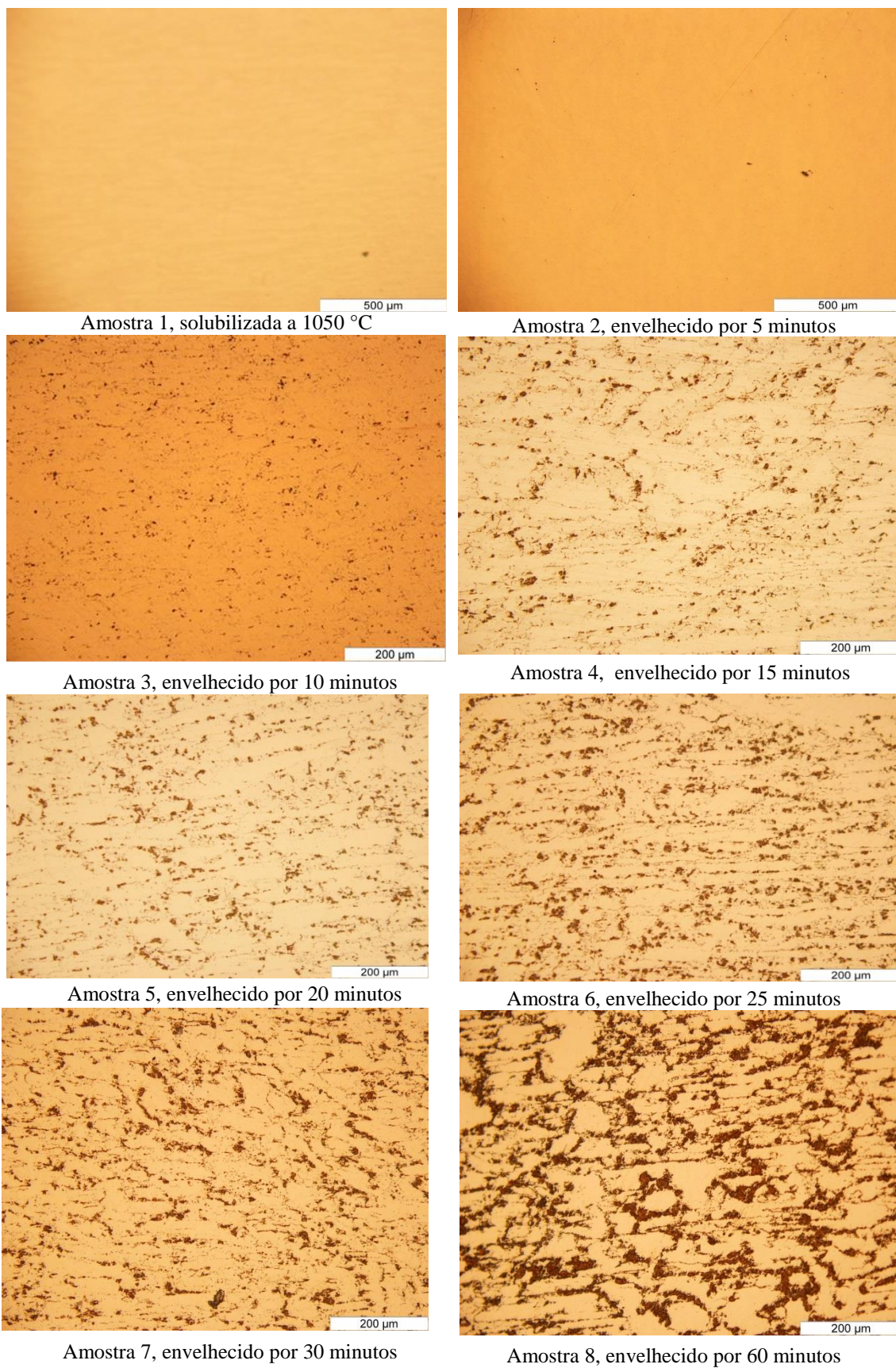


Figura 5. 1: Microestrutura do aço UNS S31803 sob diferentes condições de tratamento térmico de envelhecimento a 870°C. (Ataque: KOH 10%, 2 V, 60 s).

Fonte: O autor (2017).

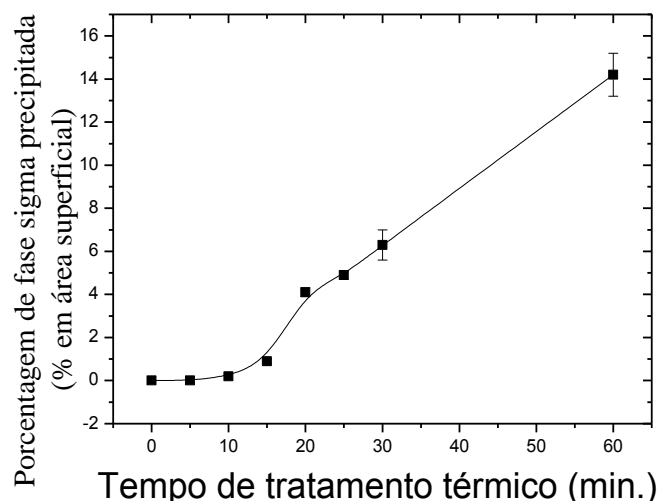


Figura 5. 2: Quantidade de fases deletérias em função do tempo de tratamento térmico obtidas para a seção de superfície do aço UNS S 31803 após ataque eletrolítico com KOH 10%.  
Fonte: O autor (2017).

Tabela 5. 1: Porcentagem de fases intermetálicas precipitada em área

Amostra	Condição de tratamento térmico	% em área precipitada
01	Solubilização a 1050°C	0,00
02	5 minutos (300 s)	0,00
03	10 minutos (600 s)	0,2 ± 0,0
04	15 minutos (900 s)	0,9 ± 0,1
05	20 minutos (1200 s)	4,1 ± 0,2
06	25 minutos (1500 s)	4,9 ± 0,2
07	30 minutos (1800 s)	6,3 ± 0,9
08	60 minutos (3600 s)	14,2 ± 1,0

Fonte: O autor (2017).

Uma série de reagentes utilizados para revelar por ataque químico e eletrolítico a presença de intermetálicos na estrutura dos aços duplex esta listada na referência (51). Entre as soluções eletrolíticas empregadas para revelar as fases deletérias o NaOH é conhecido pela possibilidade de revelar o contorno entre as fases austenítica e ferrítica (com leve ataque na ferrita) com a possibilidade de distinção entre as fases sigma e chi, empregando-se a correta escolha dos parâmetros de ataque (80). A figura 5.3 mostra a microestrutura do aço inoxidável duplex após o ataque com NaOH nas condições de 10 mol/L, 15s, 16 V. Nota-se que ocorre uma diferença em relação ao ataque quando comparado com o reagente KOH, conforme indicado na amostra 5 a ferrita é levemente atacada (sendo observada em tonalidade clara) enquanto que as fases sigma e chi são reveladas na tonalidade mais escura.



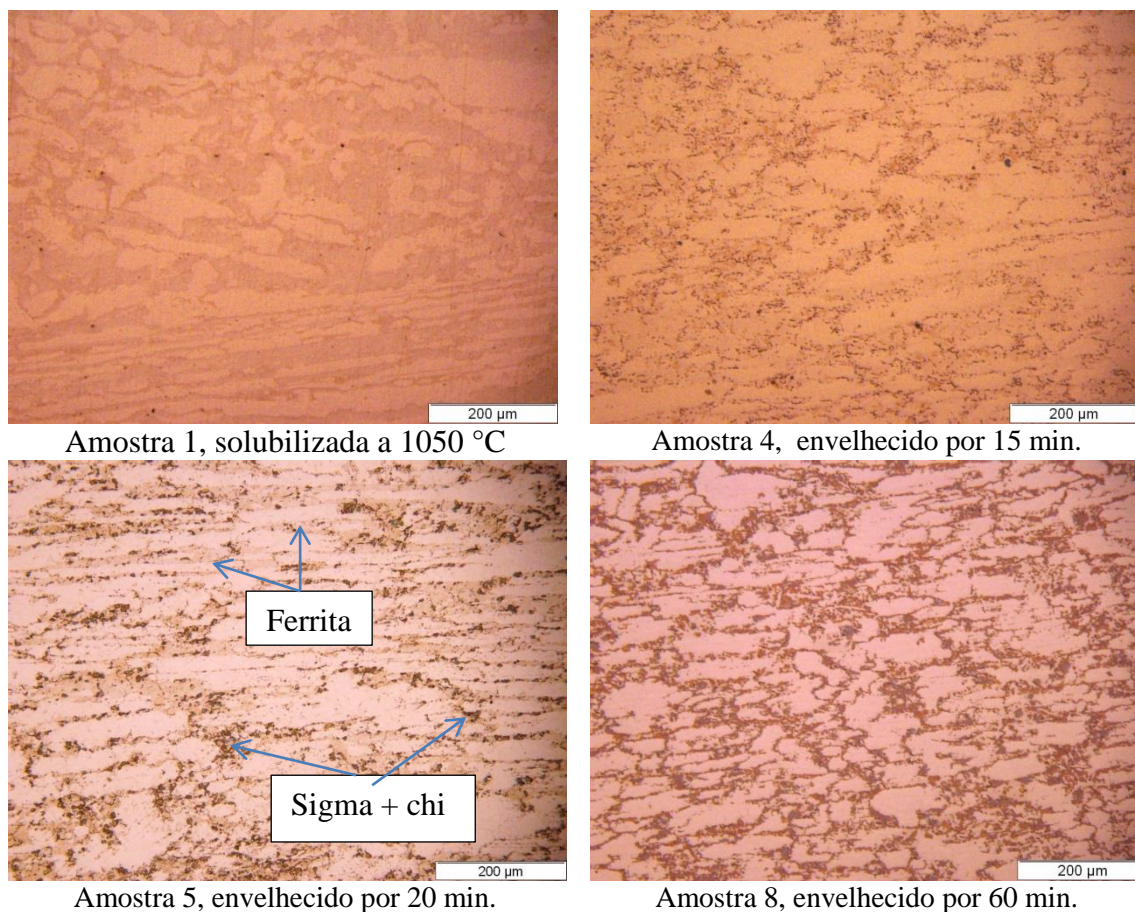


Figura 5. 3: Microestrutura do aço UNS S31803 sob diferentes condições de tratamento térmico de envelhecimento a 870°C. (Ataque: NaOH, 10 mol/L, 15 s, 16 V).

Fonte: O autor (2017).

Outro ataque eletrolítico conhecido por revelar seletivamente a fase sigma emprega o uso de ácido oxálico, neste caso, o contorno de grão é bem revelado (82), conforme pode ser observado na figura 5.4 para a amostra 1.

Os três ataques eletrolíticos realizados foram eficazes para revelar a presença da fase sigma na estrutura do aço duplex. Para fins de correlação com os resultados de voltametria, somente a quantificação referente ao ataque realizado com KOH será utilizada, visto que para esse ataque a ferrita não foi revelada.

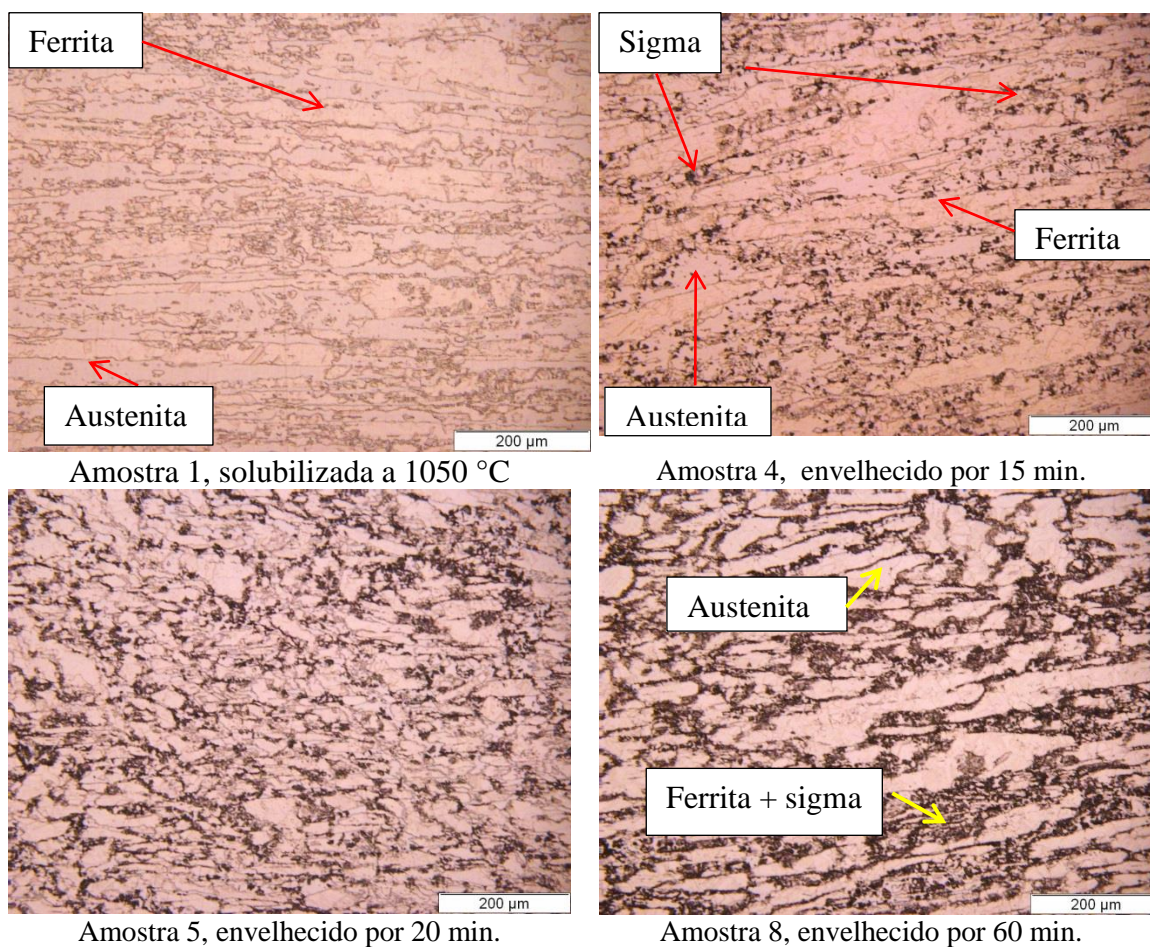


Figura 5. 4: Microestrutura do aço UNS S31803 sob diferentes condições de tratamento térmico de envelhecimento a 870°C. (Ataque: ácido oxálico, 10%, 30 s).

Fonte: o autor (2017).

A microestrutura do aço UNS S 31803 submetidos a diferentes tempos de tratamento térmico de envelhecimento a 870°C e observada por microscopia eletrônica de varredura por elétrons retroespalhados, sem ataque esta apresentada na figura 5.5. Estas análises, realizadas sem ataque permitem diferenciar através do contraste por número atômico, as diferentes fases intermetálicas (84). Fases ricas nos elementos cromo (número atômico 24) e molibdênio (número atômico 42) deverão apresentar tonalidades mais claras em relação à matriz, devido ao maior número atômico destes elementos em relação aos dos demais elementos de liga.

A partir de 10 minutos de tratamento térmico foi possível observar a presença de precipitados das fases sigma e chi, sendo as fases mais claras ricas em elementos de maior número atômico, tais como o molibdênio. A fase chi é indicada pelas setas vermelhas, enquanto que a fase sigma é indicada pelas setas brancas. A precipitação de fase chi antecede da precipitação de fase sigma e posteriormente ocorre a transformação de chi em sigma, sendo, portanto uma fase metaestável nos aços inoxidáveis duplex.

A precipitação de fase chi incipiente à fase sigma é explicada devido a interface coerente entre a fase chi (estrutura cristalina CCC) e da fase ferrítica (também de estrutura CCC) que apresentam uma baixa energia, tornando favorável a precipitação de chi antes da fase sigma, cuja estrutura é tetragonal de corpo centrado. (48,51)

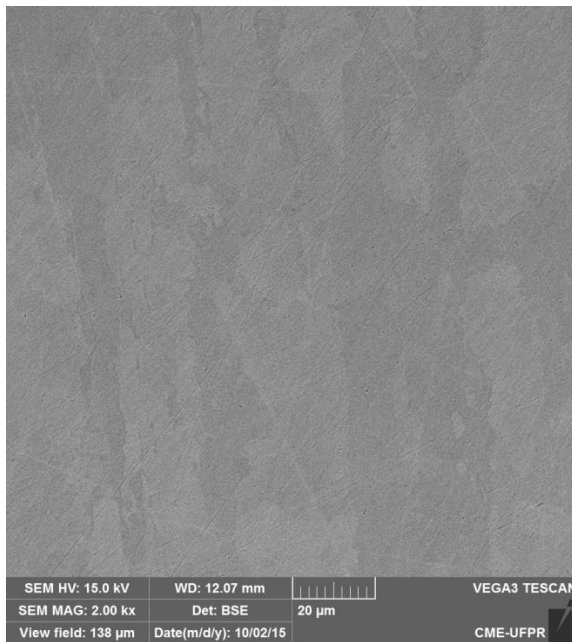
Além das fases intermetálicas a presença de austenita secundária ( $\gamma_2$ ), também foi observada na figura 5.5. Esta fase está indicada pelas setas azuis e é proveniente da reação eutetóide: ferrita  $\rightarrow$  sigma + austenita secundária ( $\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$ ).

Outro intermetálico comumente reportado na literatura em microestruturas envelhecidas do aço UNS S 31803 são os nitretos de cromo tais como  $\text{Cr}_2\text{N}$  e o  $\text{CrN}$ , entretanto, no presente estudo, pelas análises realizadas não foi possível verificar a presença dos mesmos. A presença de nitretos nos aços inoxidáveis duplex se dá por precipitação a partir da ferrita na forma de bastonetes ( $\text{Cr}_2\text{N}$ ) em forma de plaquetas ( $\text{CrN}$ ). O nitrogênio tem um importante papel na formação de nitretos. Durante o resfriamento a partir do campo ferrítico ocorre a competição entre a formação de austenita e nitretos de cromo, caso a quantidade de austenita precipitada esteja próxima ao valor de equilíbrio, todo nitrogênio estará dissolvido e, portanto, ocorrerá pouquíssima quantidade de nitretos precipitados. No entanto, se a precipitação de austenita for retardada a ferrita se tornará rica em nitrogênio e logo a presença de nitretos será observada (24). Desta forma mesmo que os nitretos sejam estáveis para longos tempos de tratamento térmico e temperaturas abaixo de  $900^\circ\text{C}$  é possível que estes não estejam presentes se o balanço adequado de fases for obtido empregando-se a taxa de resfriamento adequada.

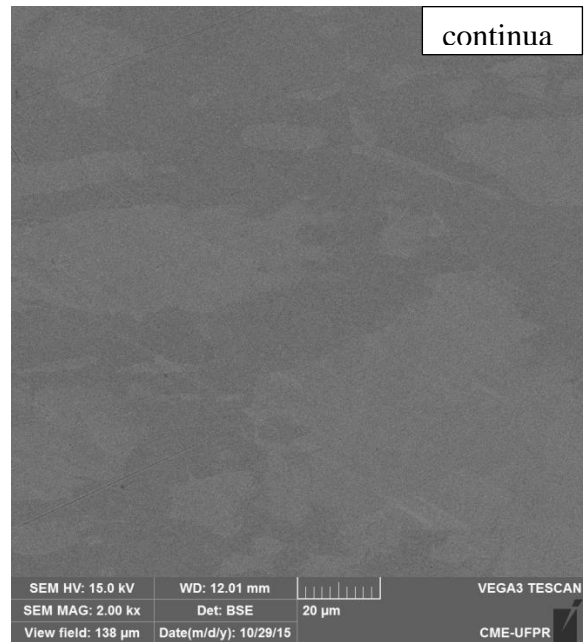
Já para maiores tempos de tratamento térmico, ocorre também a precipitação de fase sigma a partir da austenita, que tende a se tornar rica em nitrogênio e então, a precipitação de carbeto é observada nos contornos entre as fases ferrita e austenita, mesmo que tenha ocorrido a total dissolução do nitrogênio na estrutura original do aço (85).

Desta forma, chama-se a atenção para as imagens apresentadas na figura 5.5 a evolução das transformações de fases proveniente do tratamento térmico efetuado, principalmente a transformações da fase chi em fase sigma, processo que parece se tornar efetivo após 30 minutos de tratamento térmico, onde o aspecto visual desta transformação (diminuição da quantidade de fase chi) se torna mais claro para o último estágio do tratamento térmico (60 minutos), onde é possível perceber a diminuição da quantidade de fase chi e o aumento da fase sigma.

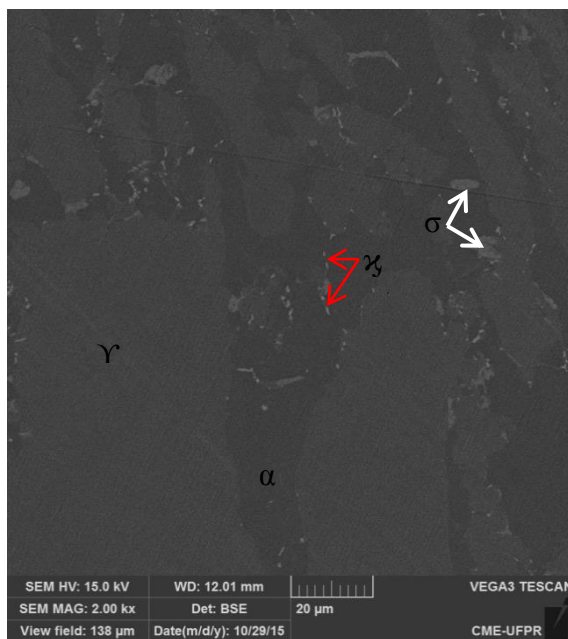




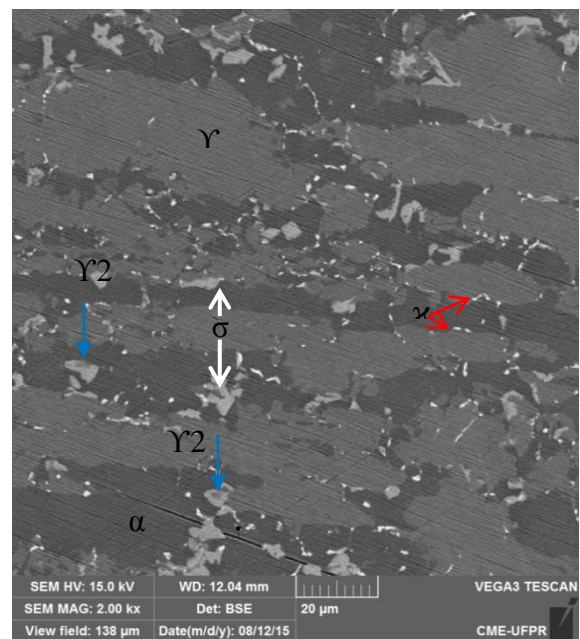
Solublizado (Amostra 1)



Amostra 2, envelhecido por 5 min.

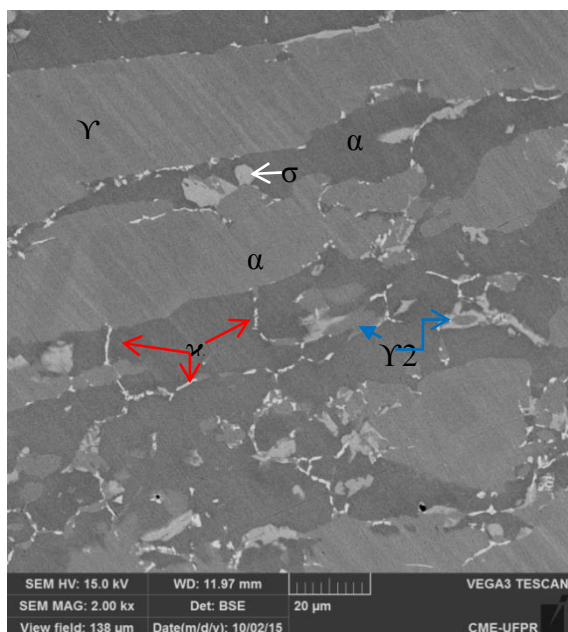


Amostra 3, envelhecido por 10 min.

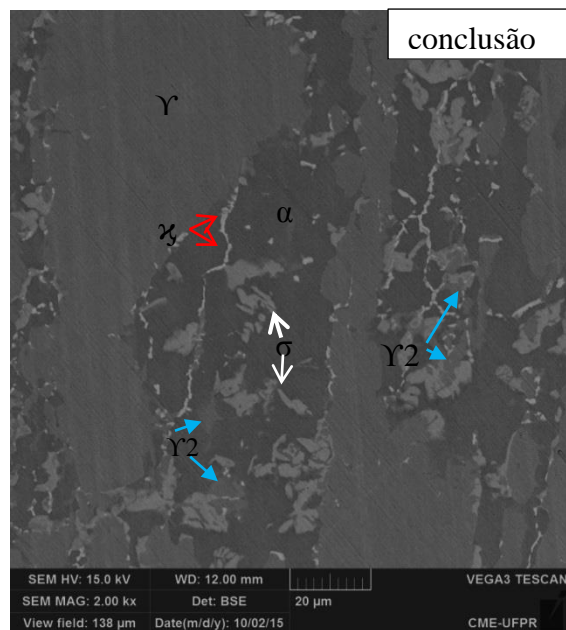


Amostra 4, envelhecido por 15 min.

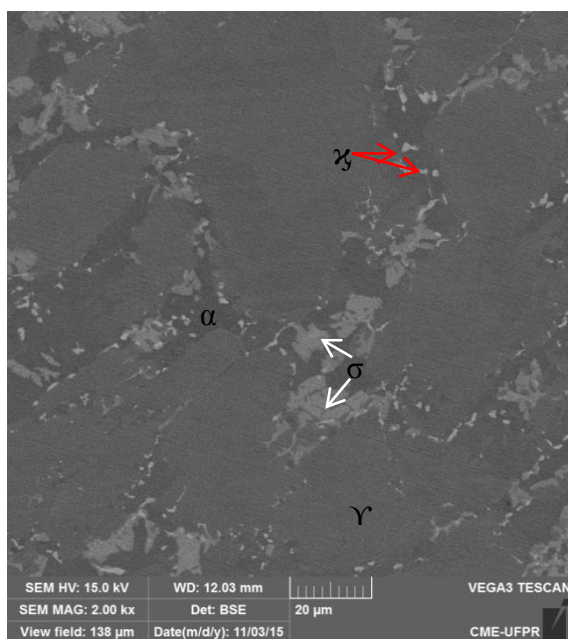




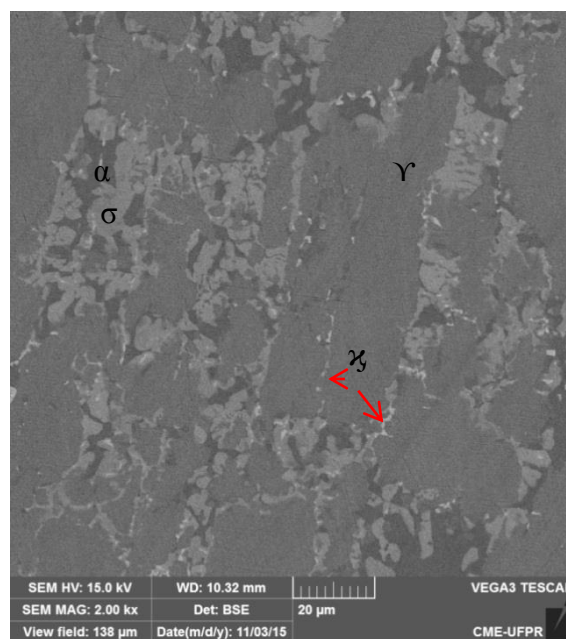
Amostra 5, envelhecido por 20 min.



Amostra 6, envelhecido por 25 min.



Amostra 7, envelhecido por 30 min.



Amostra 8, envelhecido por 60 min.

Figura 5. 5: Microestruturas do aço UNS S 31803 envelhecido isotermicamente a 870, imagens por microscopia eletrônica de varredura fornecendo contraste por número atômico. Análises realizadas sem ataque. Setas brancas: fase sigma, setas vermelhas: fase chi, setas azuis: austenita secundária.

Fonte: o autor (2017).

A figura 5.6 apresenta as metalografias do aço inoxidável UNS S 31803 solubilizado e em diferentes tempos de envelhecimento por microscopia eletrônica de varredura após a realização de ataques eletrolíticos empregando solução de hidróxido de potássio (KOH) que é frequentemente encontrado na literatura para revelar a fase sigma, conforme foi reproduzido no presente trabalho. Entretanto a seletividade destes

reagentes é um fato a ser questionado, pois baseia-se na oxidação seletiva de elementos de liga presentes nas fases intermetálicas, em especial o cromo e o molibdênio (9, 77). Entretanto estes elementos também estão presentes em outras fases tal como na ferrita, o que pode fazer com que o ataque também ocorra nesta fase conforme foi observado na figura 5.3, onde o ataque foi realizado com NaOH.

Comparando-se as microestruturas obtidas por microscopia eletrônica da amostra a envelhecida por 60 minutos, após ataque eletrolítico com KOH 10%, 2V durante 60s com aquelas sem ataque, apresentada em conjunto na figura 5.5, nota-se que o ataque ocorre severamente em duas fases, na de maior tamanho (sigma) e na fase de estrutura mais refinada (chi), de forma que o percentual calculado por meio de análises ópticas não refere-se somente a sigma e sim, a sigma + chi.

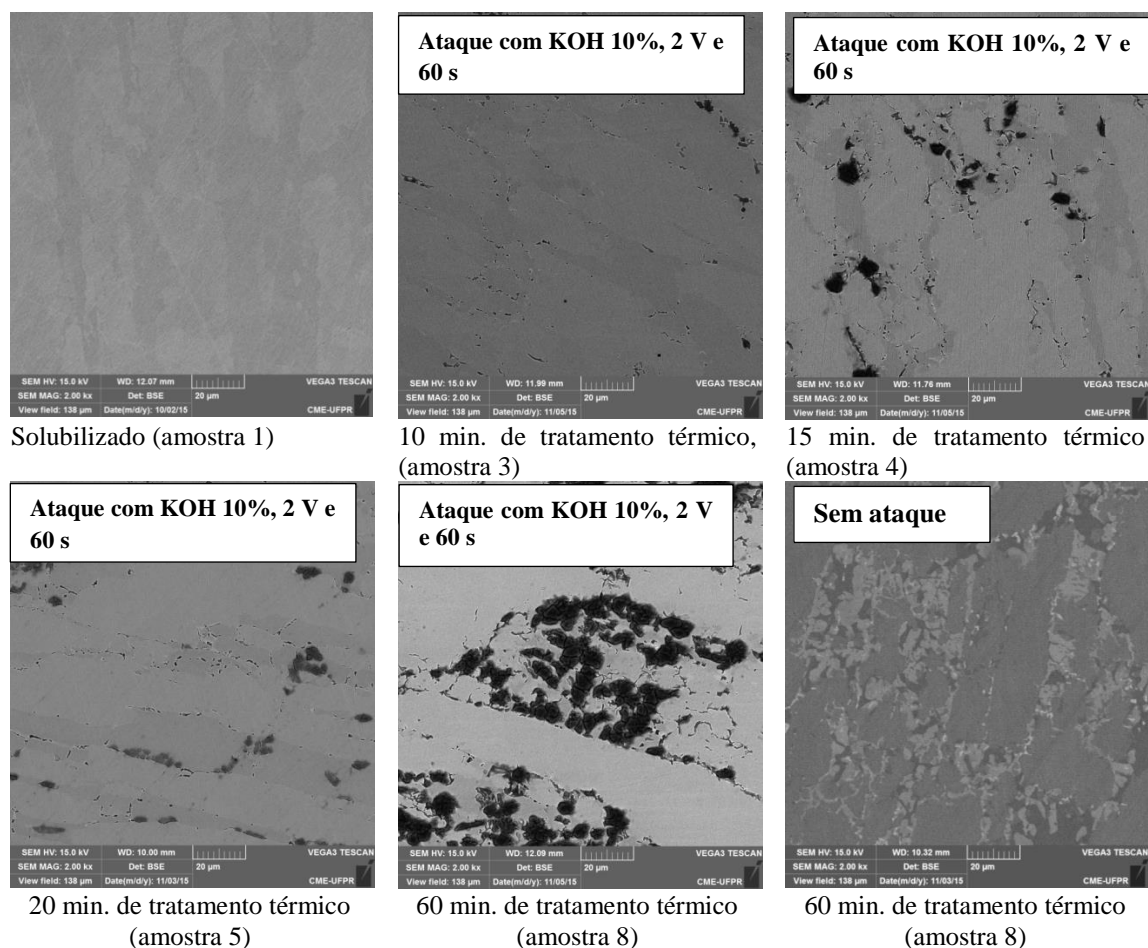


Figura 5. 6: Microestrutura do aço UNS S 31803 e diferentes condições de tratamento térmico de envelhecimento a 870°C por microscopia eletrônica de varredura. (Ataque com KOH 10%, 2 V e 60 s).

Fonte: O autor (2017).

Estes resultados confrontam aqueles encontrados na literatura, que fazem a comparação da fração de fase sigma obtida por metalografia quantitativa e simulações via softwares *Thermocalc* e *DICTRA* que levam a conclusão que os valores obtidos por metalografia podem ser sobrestimados (86).

Somado a estes fatos, a fonte de imagens utilizada também interfere nos resultados obtidos por metalografia. Em estudos encontrados na literatura comparando a fração volumétrica de fase sigma obtida por meio de estereologia quantitativa, utilizando diferentes fontes de imagens e diferentes métodos de análise, mostraram que análises provenientes de microscopia óptica com ataque seletivo com KOH e microscopia eletrônica de varredura no modo de elétrons retroespalhados (sem ataque) apresentam diferentes valores na fração de fases obtidas. Observando-se um valor superestimado de fração volumétrica presente quando a análise é conduzida por microscopia óptica. Quando as análises foram conduzidas por microscopia eletrônica mesmo somando as fases e constituintes (sigma, chi e nitretos de cromo, impossíveis de se diferenciar pela microscopia óptica), não foi possível atingir a quantidade de sigma obtida por microscopia óptica (85). Cabe notar que estes estudos foram realizados levando em consideração o poder de resolução da técnica empregada e não a seletividade do reagente, conforme foi realizado aqui.

Para efeitos de comparação, a figura 5.7 mostra as amostras envelhecidas a 20 e 60 minutos atacadas com o reagente NaOH, na qual é possível observar que no modo elétrons retroespalhados o ataque ocorre também na fase ferrítica, quando comparado o ataque com KOH, apresentado na figura 5.1. Além disso, é possível verificar no modo de elétrons secundários, que fornece uma análise em profundidade que com o aumento do tempo de tratamento térmico ocorre a formação de uma estrutura do tipo coral “*coral like*” característica da precipitação descontínua a partir da ferrita  $\alpha \rightarrow \sigma + \alpha_2$ .

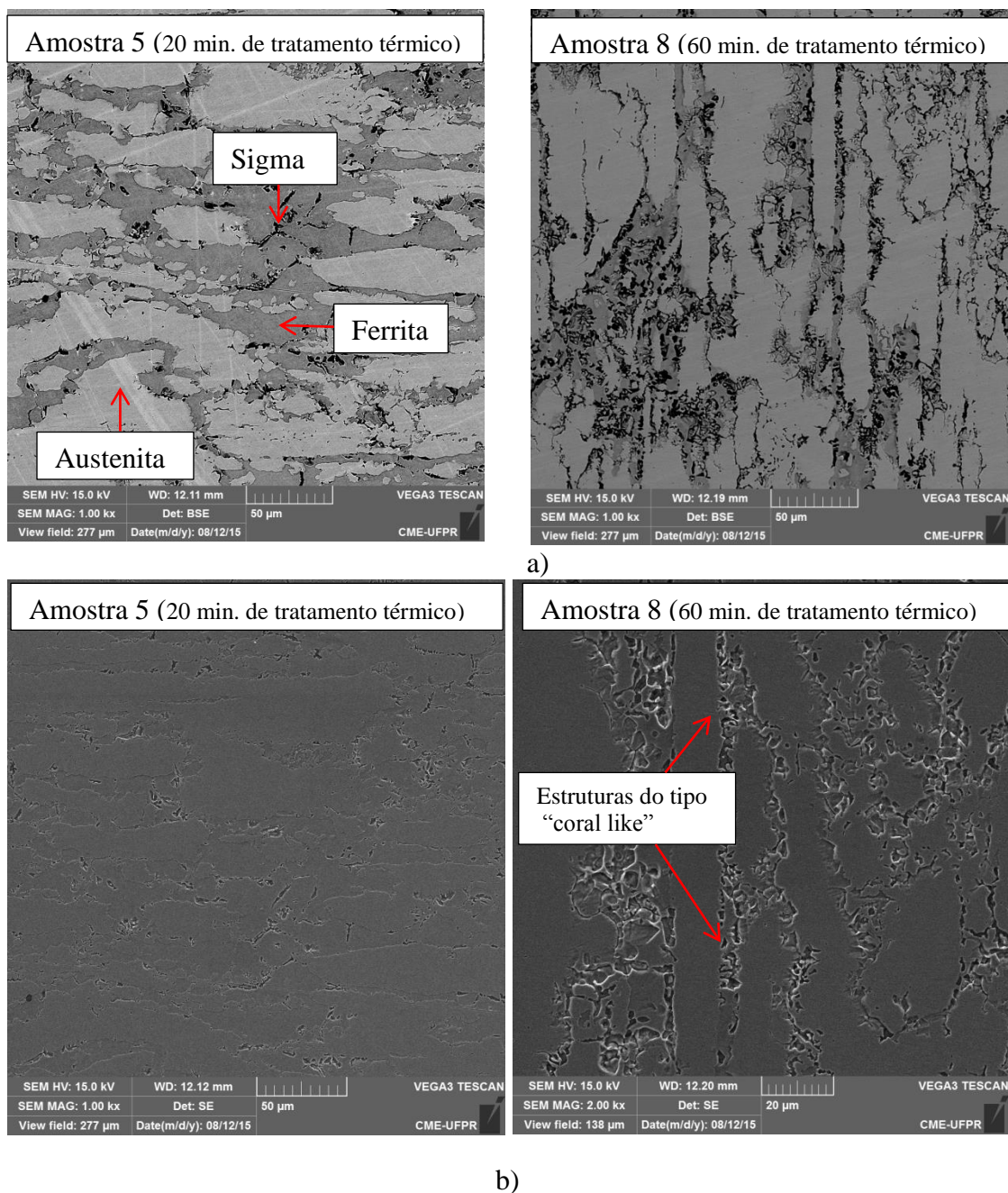


Figura 5. 7: Microestrutura do aço UNS S 31803 e diferentes condições de tratamento térmico por microscopia eletrônica de varredura. (Ataque NaOH 10 mol/L, 16 V e 15 segundos). a) imagens por elétrons retroespalhados. b) imagens por elétrons secundários.

Fonte: O autor (2017).

O entendimento desses fenômenos poderá ajudar na compreensão dos resultados obtidos pelo ensaio de voltametria, quando forem discutidos os resultados obtidos nos ensaios de voltametria, para os quais será usado o mesmo eletrólito do ataque eletrolítico, KOH.

Além dessas análises, a técnica de MEV permite a determinação qualitativa (ou semiquantitativa) da composição química das fases individuais por microanálise de Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS). Estas análises podem ser realizadas por



meio do mapeamento do material como um todo, ou de modo alternativo o mapeamento em perfil ou pontual. A figura 5.8 mostra o mapa de EDS para a amostra envelhecida a 25 minutos onde é possível visualizar a segregação dos elementos de liga: cada região da imagem com diferente tonalidade é indexada com uma cor correspondente a presença de um elemento, por exemplo, regiões com tonalidade roxa estão indexadas com o molibdênio, logo, são regiões ricas neste elemento, regiões vermelhas estão indexadas como cromo e são ricas neste componente.

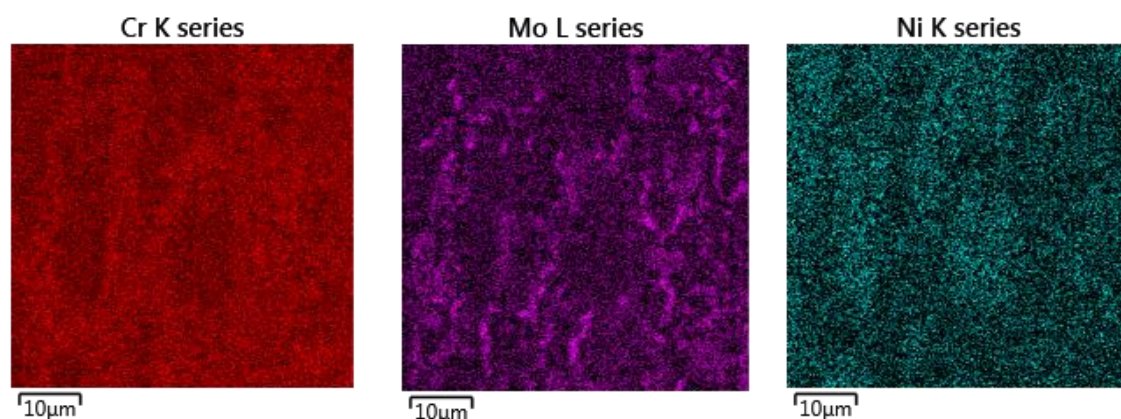
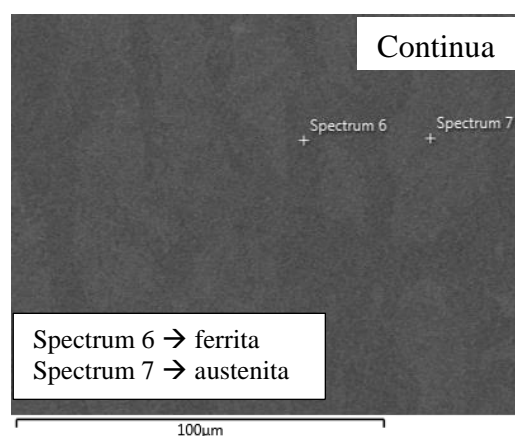
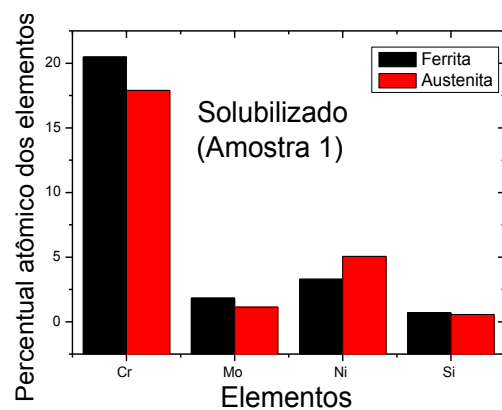
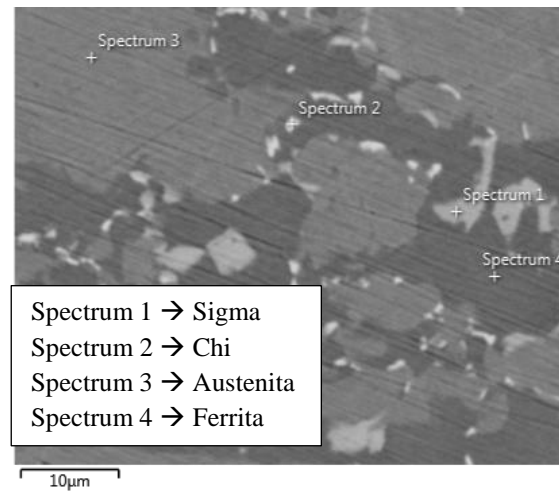
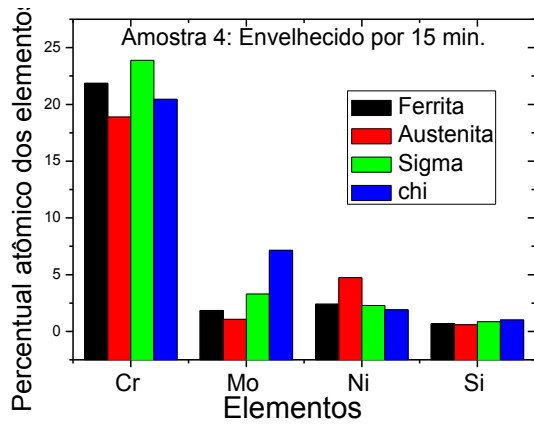
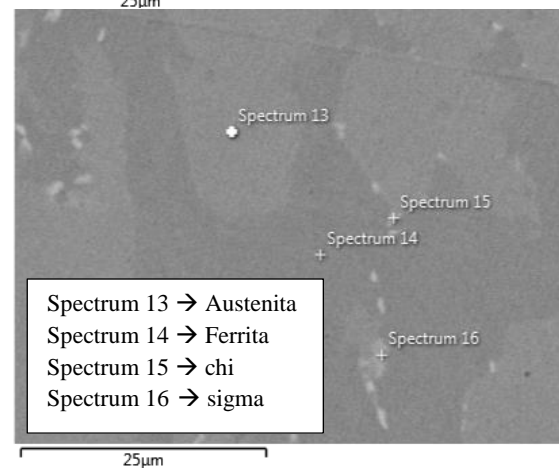
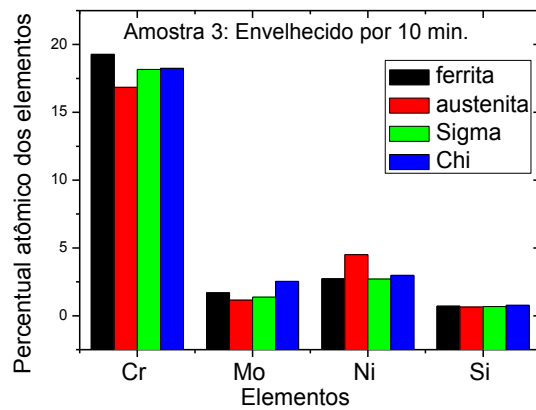
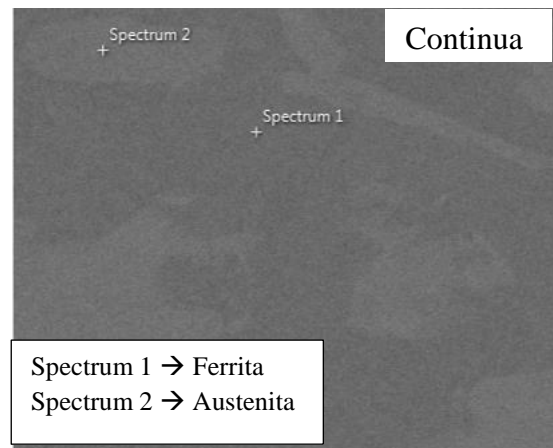
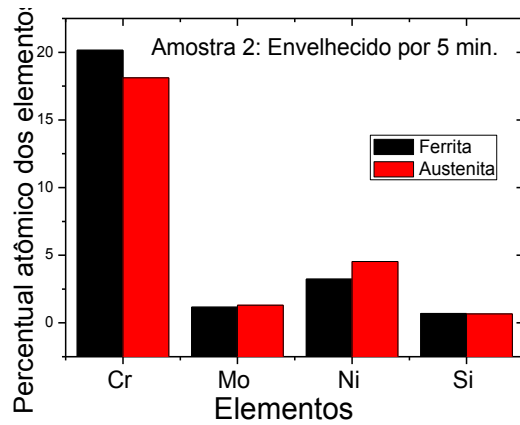


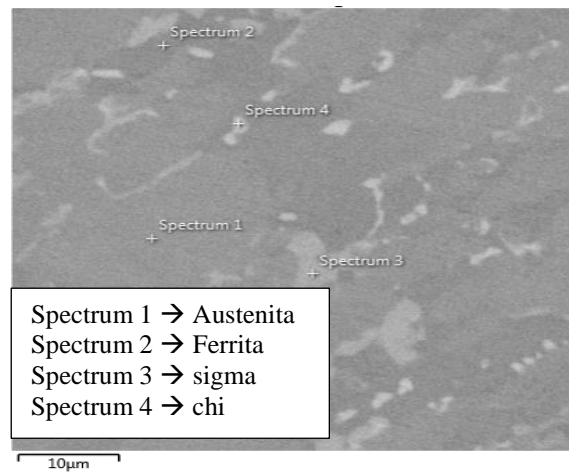
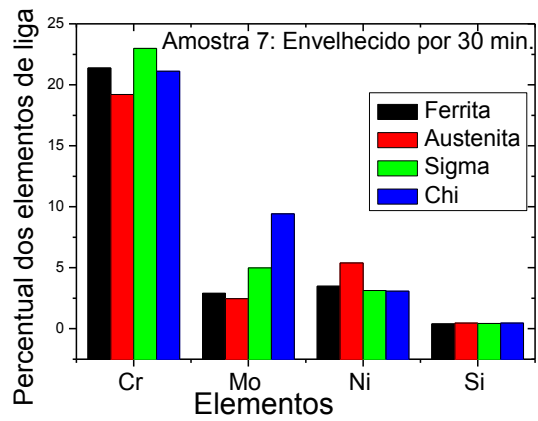
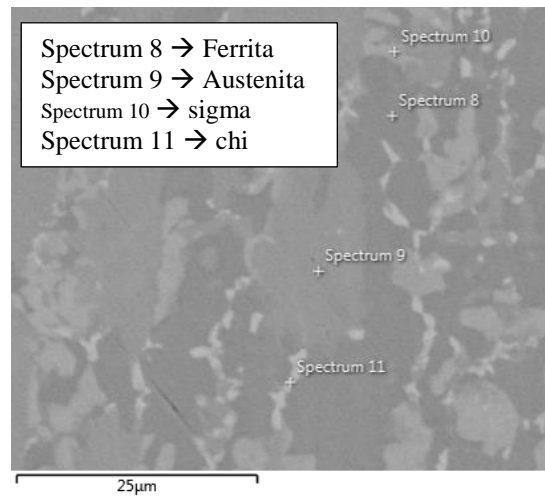
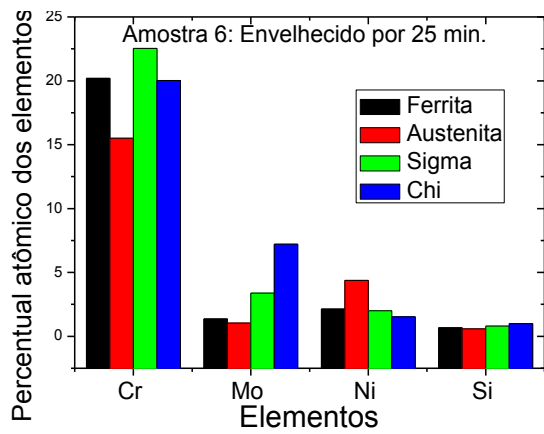
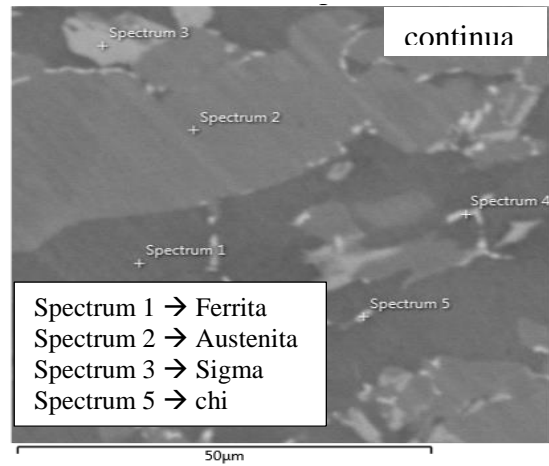
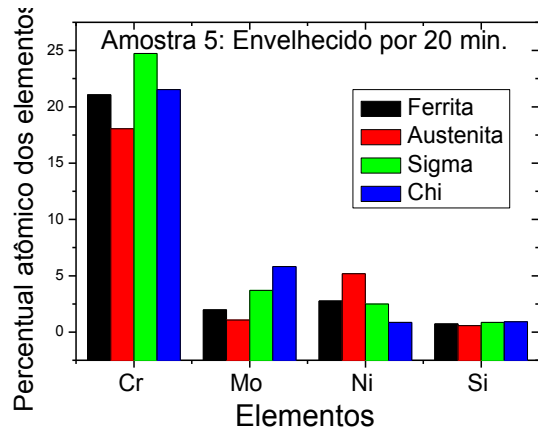
Figura 5. 8: Mapeamento por EDS do aço UNS S 31803 envelhecido isotermicamente a 870°C por 25 minutos (amostra 6).

Fonte: O autor (2017).

O mapeamento apresentado na figura 5.8 mostra a possibilidade de utilização da técnica de EDS para monitorar a segregação dos elementos de liga durante a formação de fases intermetálicas, uma análise pontual para a determinação da composição química das fases individuais foi realizada. Esta determinação foi feita levando em consideração os principais elementos de liga do aço UNS S 31803 (cromo, molibdênio, níquel e silício). A variação nestes valores encontrados está apresentada na figura 5.9 e os respectivos espectros estão contidos no Anexo I.







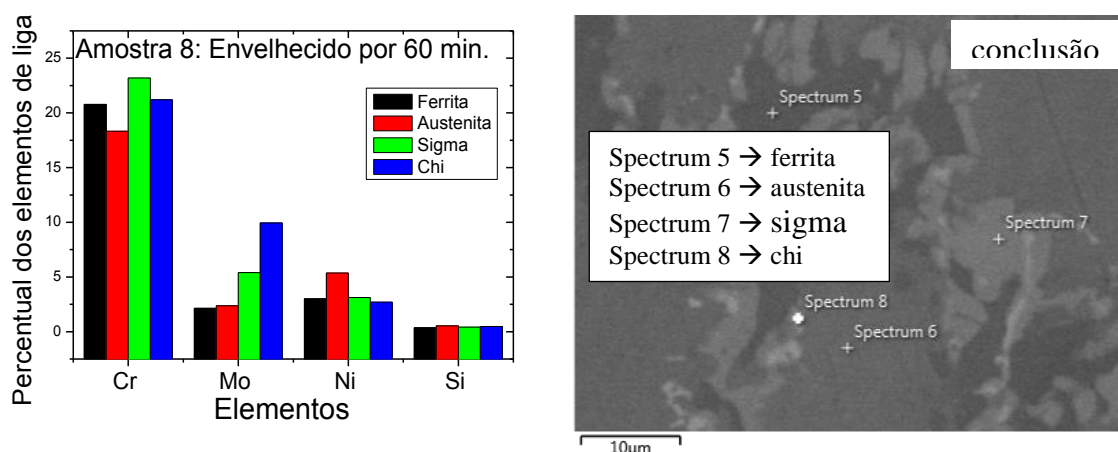


Figura 5. 9: Variação do percentual (em peso) dos elementos de liga em cada fase no aço UNS S 31803, análise realizada por espectroscopia de energia dispersiva (EDS). À esquerda é apresentada a variação dos elementos e à direita é apresentada a região das amostras onde foram realizados os EDS pontuais.

Fonte: O autor (2017).

Estas análises mostram que, conforme o esperado foi observado à presença de maiores quantidades de cromo na ferrita em relação à austenita e maiores quantidades de níquel na austenita em relação à ferrita. Além disso, foram detectadas as variações de concentração referentes à fase sigma e chi, no entanto a para 10 minutos não foi possível detectar a presença de alterações na composição referente a precipitação de fase sigma e somente uma sutil mudança na teor de molibdênio referente a fase chi, 2,53% conforme indicado pela tabela 5.2.

Como pode ser observado nos valores contidos na tabela 5.2, a partir de 10 minutos de envelhecimento (amostra 3) variações significativas nos valores de cromo e molibdênio foram observadas para a fase sigma onde o teor de cromo variou de 18,16 (10 minutos) para 23,88% (15 minutos) aumentando para 24,73 % (20 minutos) mantendo valores próximos a 23% para os tempos de envelhecimento de 25, 30 e 60 minutos. Já o teor de molibdênio na fase sigma variou de 1,37 para 3,29% para 10 e 15 minutos de envelhecimento respectivamente, apresentando uma tendência de aumento com o tempo de tratamento térmico com exceção do tempo de envelhecimento de 25 minutos. Para a fase chi também foram observadas variações no teor de cromo e molibdênio nos tempos de 10 para 15 minutos de tratamento térmico, onde merece destaque a variação do teor de molibdênio de 2,53 para 7,14% para as amostras de 10 para 15 minutos de envelhecimento respectivamente. Além disso, maiores tempos de tratamento térmico resultaram em maiores percentuais de molibdênio conforme pode ser observado para as amostras envelhecidas em 30 e 60 minutos que apresentaram 9,43 e 9,94 % de molibdênio.



Tabela 5. 2: Percentual em peso dos elementos de liga em diferentes fases do aço inoxidável duplex UNS S31803 em diferentes tempos de tratamento térmico

Fase Amostras	Ferrita		Sigma		Chi	
	% Cr	% Mo	% Cr	% Mo	% Cr	% Mo
3 (10 min.)	19,28	1,7	18,16	1,37	18,25	2,53
4 (15 min.)	21,85	1,85	23,88	3,29	20,44	7,14
5 (20 min.)	21,07	1,97	24,73	3,71	21,53	5,81
6 (25 min.)	20,2	1,36	22,54	3,38	20,03	7,22
7 (30 min.)	21,38	2,91	22,99	4,98	21,11	9,43
8 (60 min.)	20,77	2,14	23,19	5,41	21,2	9,94

Fonte: O autor (2017).

Desta forma, é de se esperar que ocorram variações com o aumento do tempo de tratamento térmico, nos teores de cromo e o molibdênio na ferrita, estas variações são mostradas na figura 5.10, e apesar de se referir a análises semiquantitativas apontam para uma tendência da segregação dos elementos químicos com o envelhecimento do aço. Estes dados serão utilizados para posterior correlação com os dados obtidos pela técnica de voltametria linear.

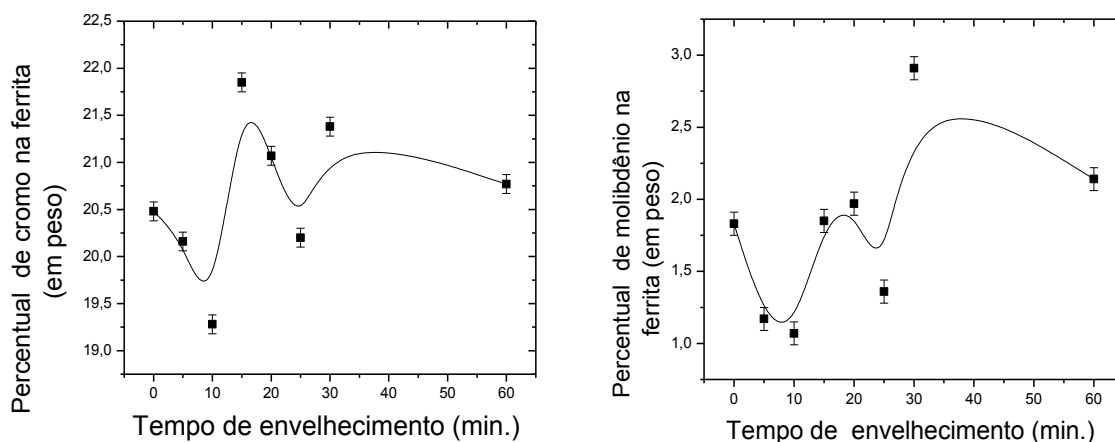


Figura 5. 10: Variações no teor de cromo e molibdênio na ferrita presente no aço UNS S 31803 envelhecido isotermicamente a 870°C. Percentual (em peso) obtido por EDS.

Fonte: O autor (2017).

A figura 5.11 mostra a vista tridimensional da microestrutura do aço UNS S 31803 envelhecido por 20 minutos com ataque realizado em solução de KOH e NaOH. As diferentes seções do material, como a direção de laminação (L), apresentam grãos alongados, dispondo de uma maior área de contornos de grão (locais preferenciais para a precipitação de intermetálicos), portanto, a anisotropia interfere na quantidade de fase

sigma precipitada. Embora trabalhos tenham reportado que não exista influência da anisotropia na morfologia dos precipitados (51), uma notória diferença foi observada na morfologia das partículas de precipitados entre as diferentes faces do material. Nota-se que independente do eletrólito utilizado para o ataque, os precipitados na direção transversal são menores e homoganeamente dispersos em relação á direção de laminação (L), onde precipitados mais espessos são observados. Estes dados apontam para a necessidade de um estudo mais detalhado sobre a natureza volumétrica desta fase e das respostas obtidas em ensaios eletroquímicos, uma vez que a resposta eletroquímica obtida é medida na direção de superfície.

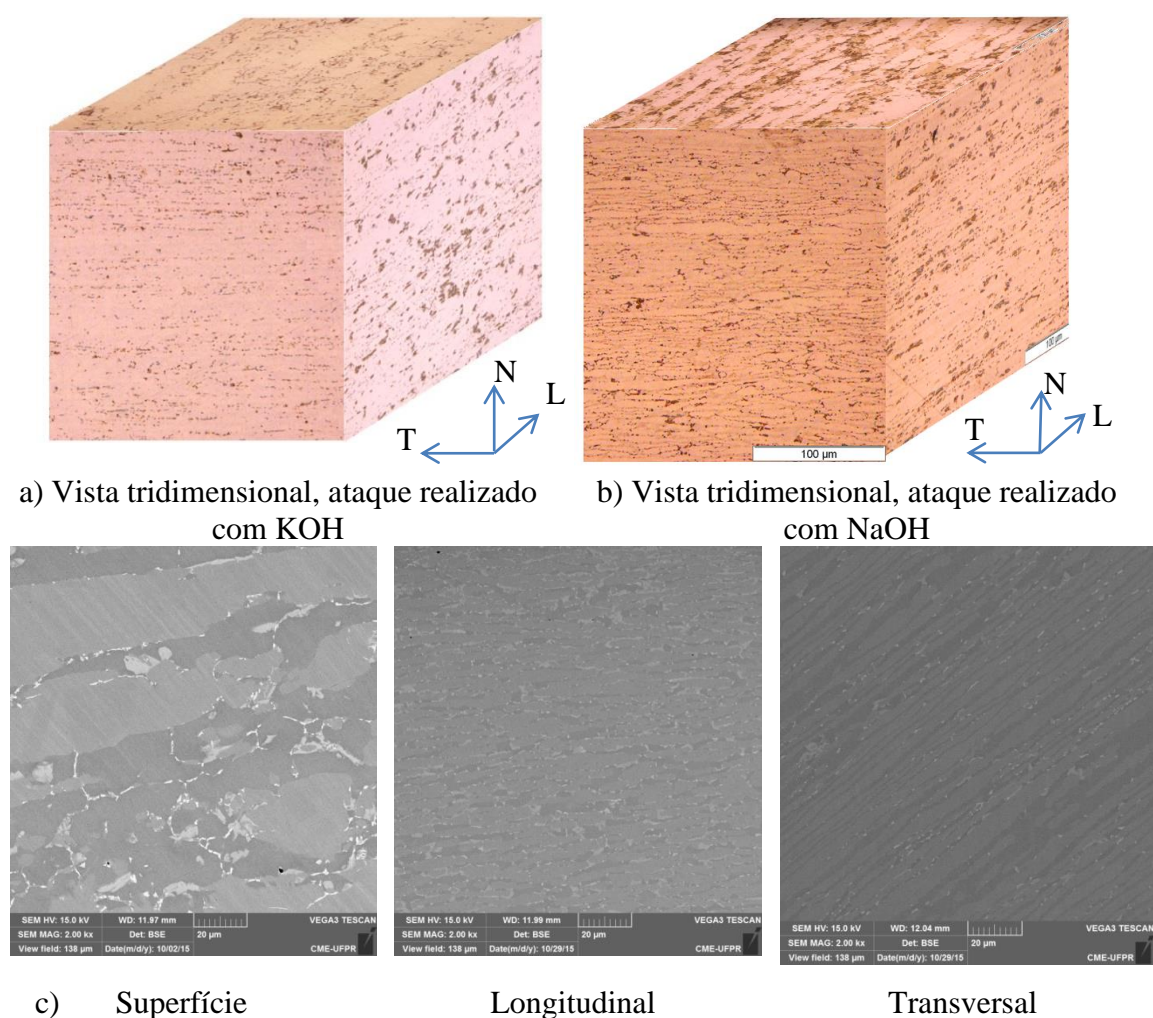


Figura 5. 11: Efeitos de anisotropia na precipitação de fases deletérias. Vista tridimensional da microestrutura do aço UNS S 31803, Amostra 5, 20 minutos de tratamento térmico. a) ataque com KOH 10%, 2V, 60s, b) ataque com NaOH, 10 mol/L , 16 V por 15 s.) c) sem ataque (por microscopia eletrônica de varredura).

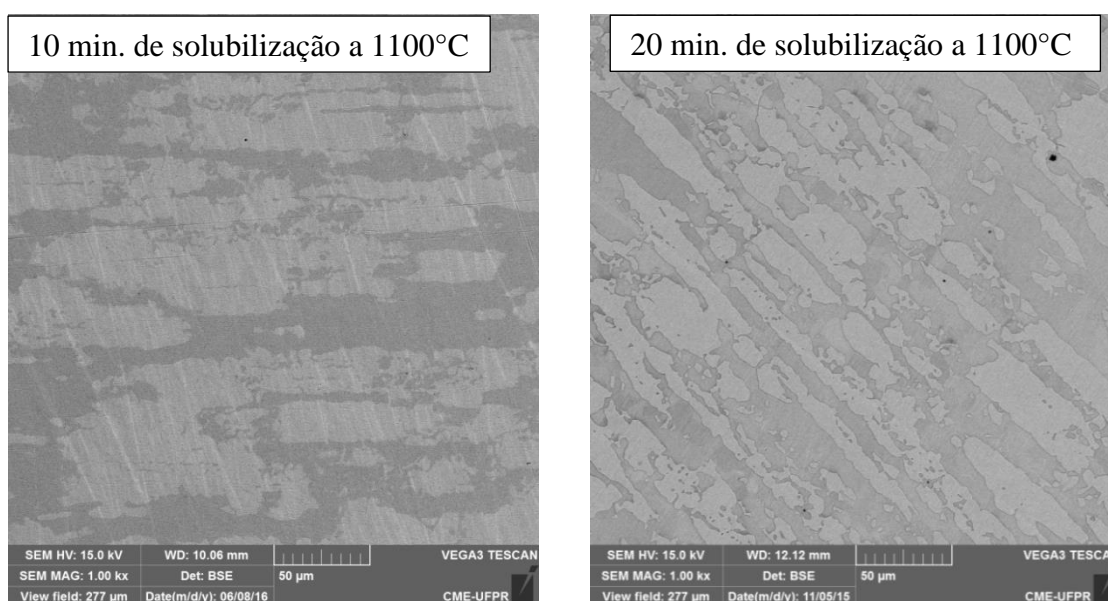
Fonte: O autor (2017).

A figura 5.11 c) mostra imagens das diferentes seções da amostra envelhecida isotermicamente por 20 minutos por microscopia eletrônica de varredura. Ressaltando a diferença entre as morfologias, enquanto as direções de laminação e transversal apresentam grãos alinhados, a direção de superfície (figura 5.5) apresenta grãos maiores e em menor alinhamento em relação às demais direções. Foi possível notar também a menor quantidade de precipitados para a direção transversal.

O tempo do tratamento térmico de solubilização o qual os aços inoxidáveis são submetidos durante o processo de fabricação deve alterar o tamanho de grão e o balanço na quantidade de fases (ferrita e austenita), para investigar a influência deste parâmetro, no ensaio de voltametria linear, amostras foram solubilizadas na temperatura de 1100°C em diferentes tempos.

As amostras submetidas ao tratamento térmico de solubilização continham um teor residual de fases intermetálicas, de onde surgiu a necessidade de averiguar com maior precisão a não existência de fases intermetálicas na estrutura das amostras após a realização do tratamento térmico de solubilização, por este motivo as amostras foram examinadas por microscopia eletrônica de varredura, por elétrons retroespalhados que é capaz de detectar com exatidão as precipitações de intermetálicos. Estas imagens são apresentadas na figura 5.12 e mostram a que o tratamento de solubilização foi eficiente na dissolução dos precipitados.

continua



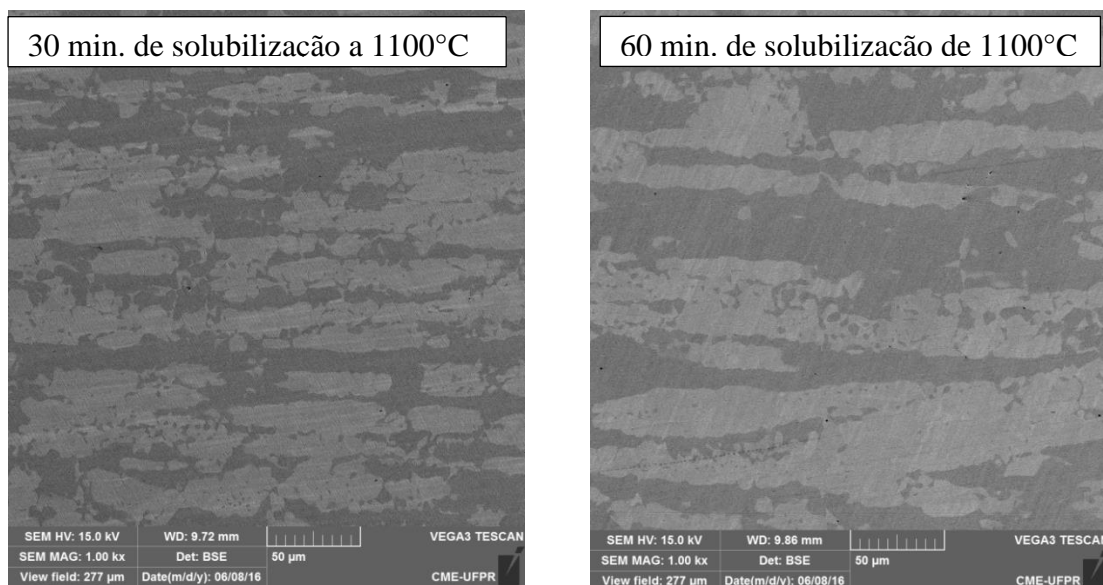


Figura 5. 12: Microestrutura do aço UNS S 31803 submetido ao tratamento térmico de solubilização a 1100 °C em diferentes tempos.

Fonte: O autor (2017).

#### 5.1.1. Correlação entre fração superficial de sigma obtida por metalografia quantitativa e a quantidade obtida por simulações via Thermocalc e DICTRA.

Um dos problemas colocados do presente trabalho diz respeito a identificar se a fração superficial de fase sigma obtida por microscopia óptica corresponde à fração real de sigma presente na estrutura do material. Além disto, deve haver uma diferença entre a fração obtida superficialmente e aquela obtida em diferentes seções do material (laminação e transversal), uma vez que os aços inoxidáveis são submetidos ao processo de laminação que leva a formação de grãos alongados na direção de laminação, proporcionando mais sítios para a precipitação de fase sigma.

Frente a estas situações, foram realizadas simulações através dos softwares *Thermocalc* e *DICTRA*, na temperatura, na composição química e no tempo de tratamento térmico especificado pelas tabelas 4.1 e 4.8 referentes a composição e tratamento térmico realizado no aço UNS S 31803 . O software *Thermocalc* vem sendo utilizado amplamente na literatura para predizer as fases em equilíbrio no aço inoxidável com boa aceitação (37, 87, 88, 89).

A predição de fases fora do equilíbrio deveria levar em consideração a taxa de nucleação de fase sigma, o que não é possível com a utilização destes softwares. Assim, para a obtenção do crescimento de fase sigma e da fração volumétrica, foi suposta uma

célula de fase sigma e observado o crescimento através da difusão dos elementos de liga por meio da ferrita e, então, a fração volumétrica foi estimada.

Para que se possa realizar a modelagem da fração de fase sigma por difusão a partir da ferrita como função do tempo e temperatura, foi necessário levar em consideração fatores termodinâmicos e cinéticos. Fatores termodinâmicos são obtidos pela utilização do software *Thermocalc* enquanto que fatores cinéticos são obtidos pelo software *DICTRA* (*Diffusion Controlled TRAnsformations*).

Para realizar esta simulação, foram utilizadas as bases de dados TCFE7 e MOBFE2 e considerado os principais elementos de liga do aço UNS S31803. Com a utilização das bases de dados do *Thermocalc* a composição da ferrita na temperatura de 870°C, foi avaliada levando em consideração a composição química do aço em questão. Simulações isotérmicas foram obtidas pelo *Dictra* com uma célula de 10  $\mu\text{m}$ . A figura 5.13 mostra os resultados obtidos. A figura 5.13 apresenta a fração volumétrica obtida por meio do crescimento difusional de fase sigma de uma célula de 10  $\mu\text{m}$  de ferrita.

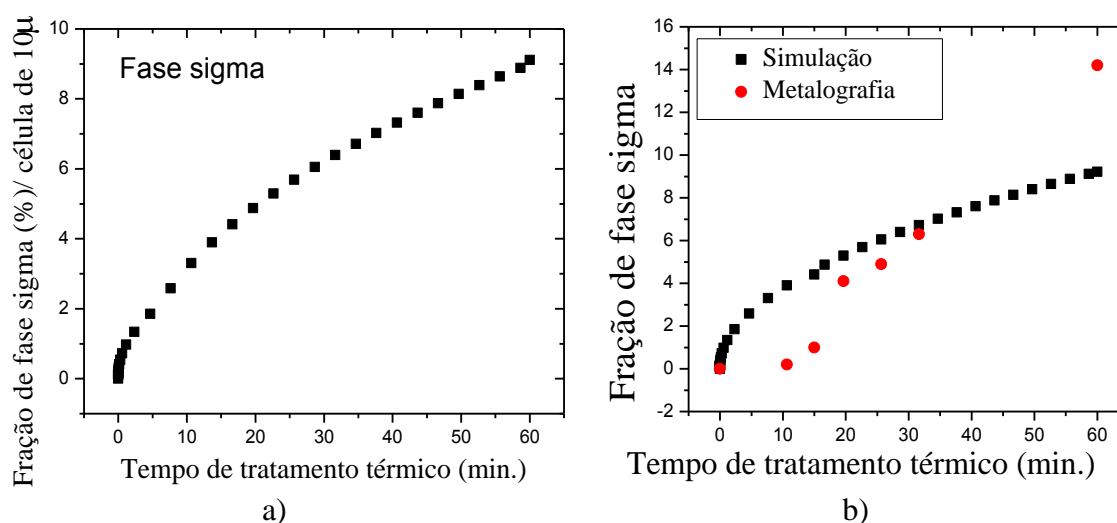


Figura 5. 13: Fração de fase sigma obtida a partir da difusão em uma célula de ferrita de 10  $\mu\text{m}$ , b) sobreposição com os valores obtidos por metalografia.

Fonte: O autor (2017).

Em comparação com os dados obtidos por metalografia quantitativa conforme indicado pela figura 5.13b) foi verificada uma diferença nos valores encontrados no intervalo de tempo de 0 a 15 minutos, onde os dados de metalografia para 10 minutos indicam que a fração superficial de sigma precipitada foi em torno de 0,2%, enquanto que a simulação fornece 2% e para o tempo de 15 minutos 0,9 por metalografia e 4% por simulação. Tal diferença pode ser explicada pelo fato que no sistema real, no estágio

inicial de envelhecimento, em temperaturas próximas a 870°C, pode ocorrer um período de incubação, no qual ocorre o reequilíbrio entre as fases ferrita e austenita, com diminuição da fração de ferrita e aumento de austenita e somente após este tempo inicia-se a precipitação de fases intermetálicas (34). Enquanto que as simulações levam em consideração apenas o crescimento de sigma a partir da ferrita, sendo plausível esperar que inicialmente a fração de sigma obtida pela simulação seja maior que aquela obtida por microscopia óptica, conforme o observado.

No entanto, esta diferença tende a diminuir com o aumento do tempo de tratamento térmico, como pode ser notado para os tempos de 20, 25 e 30 minutos nos quais as medidas de metalografia indicam para o respectivo tempo as frações superficiais de 4.1, 4.9 e 6.3%, enquanto que a simulação indica que a fração obtida por difusão a partir da ferrita é em torno de 4.7, 6 e 6.5 % respectivamente, evidenciando que existe uma boa correlação entre a fração superficial obtida por metalografia quantitativa e a fração obtida por difusão.

Contudo, uma notável diferença foi obtida para o tempo de tratamento térmico de 60 minutos, onde a fração obtida por metalografia quantitativa é 14,2% e a simulação computacional indica menos de 10%. Esta diferença pode estar relacionada ao fato da simulação levar em consideração o crescimento de sigma somente a partir da ferrita, visto que neste tempo de tratamento térmico também pode estar ocorrendo a precipitação a partir da austenita no sistema real (34), levando a um valor menor da fração de fase sigma obtida por simulação. Além deste fato, conforme discutido anteriormente, a fração de fases deletérias obtida por metalografia quantitativa refere-se ao percentual das fases sigma e chi, enquanto que a simulação considera somente o percentual de fase sigma, o que também pode contribuir para essas diferenças observadas.

Estas simulações além de permitirem a comparação com os valores obtidos por metalografia permitem a comparação dos processos onde a precipitação de fase sigma é regida por difusão a partir da ferrita, possibilitando a compreensão dos mecanismos de precipitação de fase sigma nos tempos de tratamento térmico estudados.

Com o mesmo intuito, uma simulação para o crescimento de fase chi a partir da ferrita, na temperatura de tratamento térmico e com a composição química para a ferrita a 870 °C também foi elaborada, os resultados estão apresentados na figura 5.14.

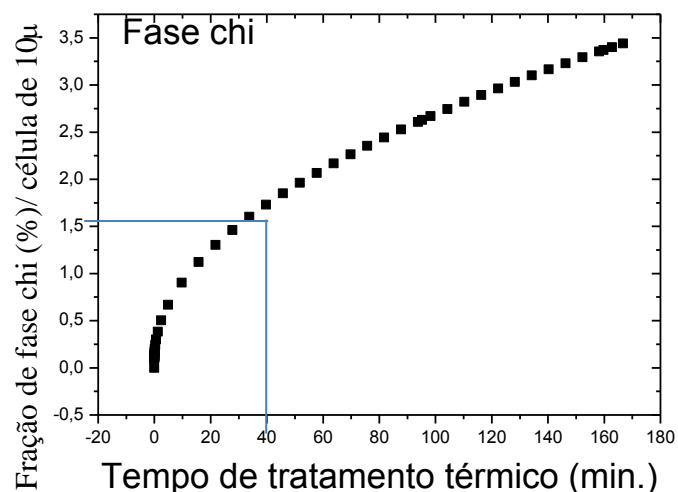


Figura 5. 14: Fração de fase chi obtida a partir da difusão em uma célula de ferrita de 10  $\mu\text{m}$ .

Fonte: O autor (2017).

Estes resultados mostram que a fração de fase chi obtida por difusão a partir da ferrita foi inferior a quantidade de fase sigma. Conforme indicado na figura 5.14 para o tempo de envelhecimento de 40 minutos a fração de fase chi é de 1,75%, valor bem abaixo do que os valores encontrados para a simulação efetuada para a fase sigma, estando de acordo com o esperado.

No entanto, devido ao fato da fase chi ser uma fase metaestável para os aços inoxidáveis duplex, ela deve se transformar em fase sigma com o aumento do tempo de tratamento térmico, o que deveria resultar em uma diminuição da fração obtida. Como pode ser visto, essa diminuição não ocorre devido ao fato de que a simulação leva em consideração apenas a transformação ferrita  $\rightarrow$  fase chi (90). Enquanto que a força motriz de transformação de fase chi  $\rightarrow$  fase sigma ainda não foi estudada e integrada às bases de dados do software utilizado.

Adicionalmente em estudos realizados com um aço de composição química: Fe-24,95%Cr-6,91%Ni-3,78%Mo-0,43%Mn-0,263%N-0,26%Si,083%Cu, e a base de dados TCFE 7, verificou relação da fração de fases obtidas no equilíbrio, conforme mostra a figura 5.15, com os valores encontrados por estereologia quantitativa em imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura para amostras envelhecidas isotermicamente a 850 °C, estes autores encontraram uma boa proximidade nas frações de fase sigma e nitretos encontrados pela simulação e por esterologia. Nota-se ainda, que a fase chi não aparece nas simulações de equilíbrio, mostrando que é uma fase metaestável e serve como núcleo heterogêneo para a formação de fase sigma, sendo

consumida com o tempo de tratamento térmico quando o sistema atinge o equilíbrio (85).

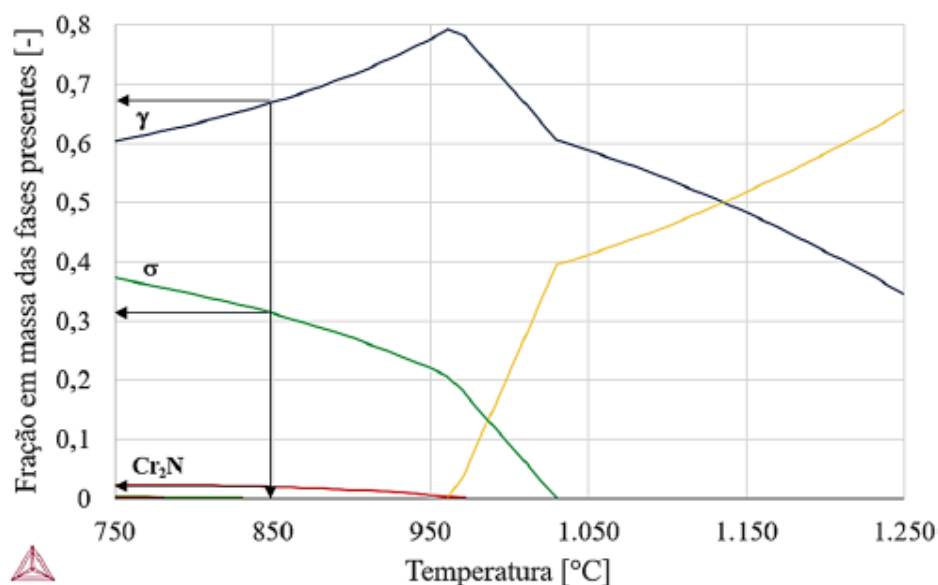


Figura 5. 15: Diagrama de fração de fases em equilíbrio em função da temperatura, obtido pelo software *Thermocalc* com base de dados TCFE7, para um aço de composição Fe-24,95%Cr-6,91%Ni-3,78%Mo-0,43%Mn-0,263%N-0,26%Si,083%Cu.

Fonte: PASCHOAL, M.B.; ROMANA, R.; MAGNABOSCO, R. Quantificação de fases intermetálicas em aço inoxidável superdúplex por estereologia quantitativa – efeito de diferentes fontes de imagens. *Tecnol. Metal. Mater. Miner.*, São Paulo, v. 12, n. 4, p. 310-317, 2015.

Estes resultados mostram que levando em consideração condições de contorno apropriadas (composição química do aço, temperatura de envelhecimento e composição química da ferrita na temperatura de tratamento térmico) os valores obtidos por simulações são condizentes com o sistema real, podendo desta forma, servir de um método suporte para validar os resultados obtidos por microscopia óptica de forma que os valores a serem considerados para comparação com os resultados obtidos por voltametria são próximos do real.

## 5.2. VOLTAMETRIA LINEAR

### 5.2.1. A sensibilidade da técnica de voltametria Linear

O aumento da sensibilidade da técnica de voltametria linear está diretamente atribuído à diminuição da área de exposição do eletrodo de trabalho, uma vez que com a diminuição da área ocorre a diminuição da corrente obtida, sendo possível, portanto,



detectar picos de baixa intensidade de corrente, tais como aqueles oriundos de pequenas modificações, tais como variações microestruturais decorrentes da precipitação de fases intermetálicas.

Primeiramente, para avaliar o aumento da sensibilidade decorrente da diminuição da área em relação ao teor de fase sigma que pode ser detectado e da sensibilidade da técnica para com os parâmetros: velocidade de varredura e concentração do eletrólito foi utilizada a célula eletrolítica do tipo ponteiro de pipeta descrita pela figura 4.4.

Quando comparados os resultados experimentais obtidos utilizando um eletrodo de trabalho de área de  $0,33 \text{ cm}^2$  apresentados na referência (13) com os resultados obtidos pelo autor, utilizando um eletrodo de trabalho com uma área duas vezes a de área de  $4,5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$ , observa-se uma melhor definição do pico em  $0,2 \text{ V}$ , além da presença de um pico de menor intensidade, em aproximadamente  $-0,25 \text{ V}$ , conforme mostra a figura 5.16.

Uma vez que os parâmetros de análise (velocidade de varredura e concentração do eletrólito) são os mesmos, para ambas as análises, acredita-se que a presença deste pico extra, não observado nas medidas contidas na referência (13) e verificado pelo autor deve ser decorrente do aumento da sensibilidade oriundo da redução da área do eletrodo, pois este foi o único parâmetro modificado.

É importante salientar que as medidas de corrente obtidas no ensaio de voltametria linear são normalizadas por meio da razão entre a corrente obtida e a área do eletrodo de trabalho, possibilitando a comparação de medidas realizadas com eletrodos de trabalho com dimensões distintas. Diante disso para ambos os casos a densidade de corrente obtida apresentou valores próximos, por exemplo, até 30 minutos de envelhecimento foi observada uma densidade de corrente próxima a  $4 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ , mostrando que ocorre a compensação da diminuição da corrente pela diminuição da área do eletrodo quando a razão que define a densidade de corrente é calculada. Este fato mostra que a diminuição da área, permite detectar picos de menor intensidade, mantendo a mesma densidade de corrente, aumentando desta forma a sensibilidade da técnica, o que possibilitou a melhor definição deste pico em  $-0,3 \text{ V}$ , cuja observação não era possível com a utilização do eletrodo de trabalho de maior área.

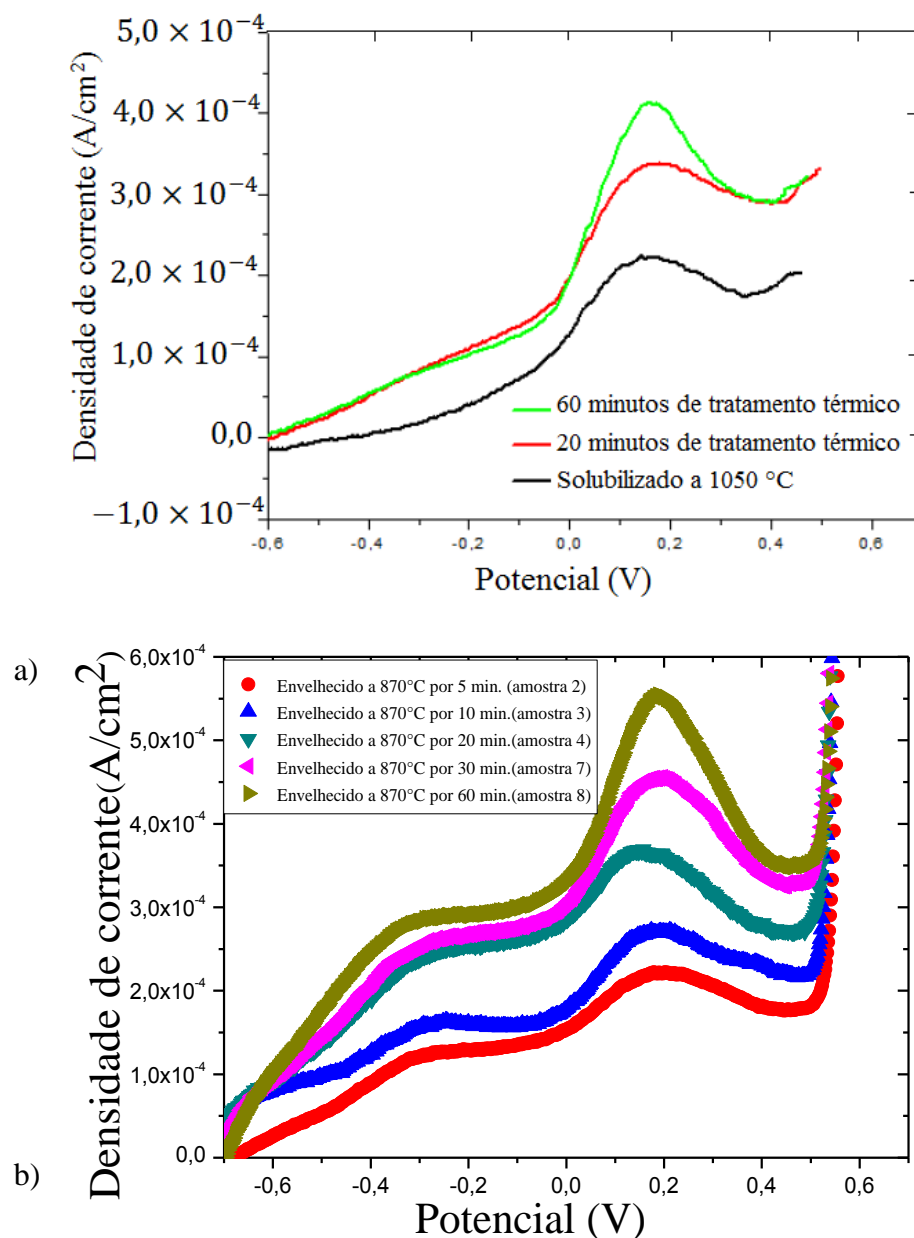


Figura 5. 16: Voltamogramas do aço UNS 31803 em solução de KOH 10% e 5 mV/s. a) resultados obtidos pela referência (13). b) resultados obtidos pelo autor, onde se observa a presença dois picos de potenciais em -0,3 e 0,2 V.

Fonte: O autor (2017).

Como o eletrólito utilizado para a realização das voltametrias é seletivo a presença das fases sigma e chi, obteve-se um aumento da densidade de corrente de pico com o aumento do teor de fase sigma das amostras, o que leva a hipótese que esta corrente é proveniente da oxidação seletiva dos elementos presentes nas fases intermetálicas. Conforme pode ser observado na figura 5.16 b), ocorreu um significativo na densidade de corrente de pico já para tempos de envelhecimento de 10 minutos, o que mostra elevada sensibilidade da técnica no que se refere a capacidade de detectar pequenas variações microestruturais causadas pela precipitação de fases deletérias (fase

sigma e fase chi), sendo esta característica o diferencial do método em relação as demais técnicas concorrentes utilizadas para tal finalidade (59,71).

Em números a elevada sensibilidade do método pode ser observada quando se faz a comparação com a fração superficial de sigma, obtida por metalografia quantitativa e a densidade de corrente de pico obtida. Conforme mostra a tabela 5.1, as amostras 2, 4 e 7 apresentaram frações superficiais de fase sigma de 0, 0,9, e 6,3 respectivamente, comparando os valores de densidade de corrente de pico obtidos para a amostra 2 e a amostra 4, nota-se que ocorreu uma variação de  $2,2 \times 10^{-4}$  para  $3,7 \times 10^{-4}$  A/cm<sup>2</sup>, embora esta variação possa parecer pequena devido ordem das grandeza das medidas envolvidas, o aumento percentual na densidade de corrente é 68% para uma variação de 0,9% de fase sigma precipitada em área. Enquanto que esta mesma comparação entre as amostras 2 e 7 (0 e 6,3 % de fase sigma) cujas densidade de corrente obtidas variaram de  $2,2 \times 10^{-4}$  para  $4,52 \times 10^{-4}$  A/cm<sup>2</sup>, respectivamente leva a um aumento percentual na densidade de corrente de 104 %.

A presença do pico de menor intensidade em -0,3 V pode estar relacionada com reações em defeitos superficiais tais como as ranhuras da lixa, ou reações químicas envolvendo contorno de grão. Cabe ressaltar que independente da área do eletrodo utilizado, foi observado um pico de corrente em aproximadamente 0,2 V o qual apresentou um aumento na densidade de corrente pico com o aumento do teor de fase sigma e chi das amostras, podendo, portanto ser atribuído à oxidação dos elementos químicos presentes nestas fases.

### 5.2.2. Problemas iniciais

Voltamogramas obtidos para a amostra envelhecida por 5 minutos realizados em uma mesma condição de ensaio são apresentados na figura 5.17. Estes voltamogramas apresentaram características consideradas indesejáveis do ponto de vista eletroquímico, pois influenciam diretamente na precisão do método de ensaio em estudo, constituindo, deste modo, aspectos a serem melhorados.

Na região de início de varredura (-0,7 V) o fato de se observar diferentes correntes iniciais, pode caracterizar um problema de condições iniciais. Nas regiões de potencial entre aproximadamente -0,3 e 0,1V foi possível observar a presença de um pico, o qual ocorreu em diferentes potenciais, caracterizando um problema de deslocamento de potencial. Na região de potencial entre 0,2 e 0,3V é possível notar a

presença do pico de maior intensidade que mostra uma variação dos valores de densidade de corrente de pico, caracterizando um problema de reprodutibilidade.

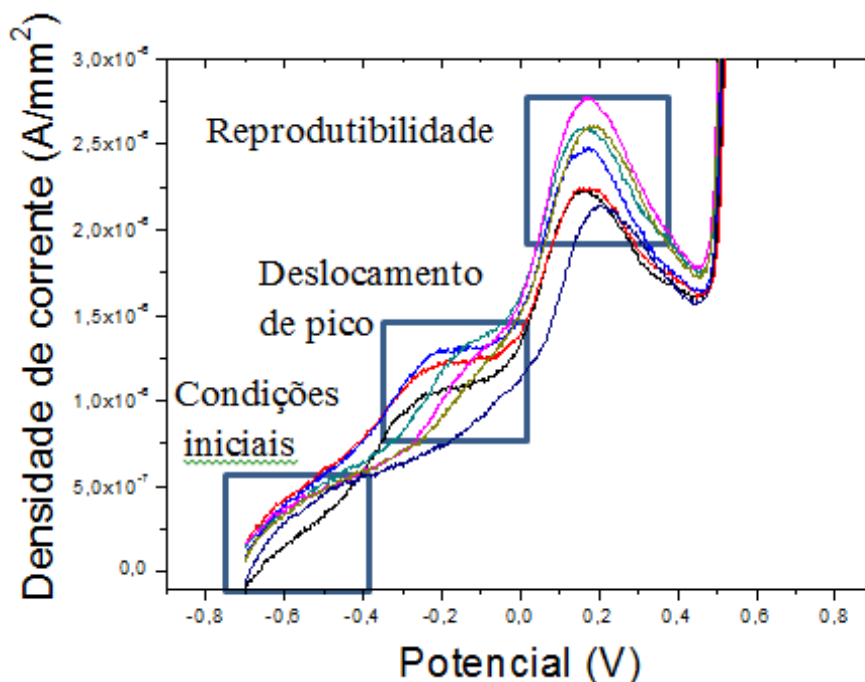


Figura 5. 17: Perfil voltamétrico obtido para o aço UNS S 31803 mostrando os desvios indesejados no desenvolvimento da metodologia de ensaio.

Fonte: O autor (2017).

Para resolver o problema das variações das correntes iniciais, as amostras para voltametria foram submetidas a um potencial e mantidas neste potencial durante um determinado tempo, chamado de tempo de condicionamento.

A escolha deste tempo de condicionamento foi realizada do seguinte modo: foram realizadas cronoamperometrias (medida da corrente por tempo em um potencial constante) e verificado o tempo para estabilização da corrente. Estas cronoamperometrias foram realizadas sob aplicação de um potencial de -0,7 V como resultado obtido destas cronoamperometrias observou-se que a estabilização da corrente ocorria em intervalos de tempo entre 5 a 10 s. Posteriormente foram realizadas voltametrias visando identificar qual tempo melhor ajustava as condições iniciais, estas voltametrias foram realizadas considerando o intervalo de tempo obtido, com variações de 1 s. Foi verificado experimentalmente que o tempo de condicionamento que melhor ajustou as condições iniciais foi  $t = 8$  s, os voltamogramas obtidos para esta condição são mostrados na figura 5.18 uma vez que com esse tempo obteve-se a melhor reprodutibilidade dos valores de densidade de corrente. Portanto a condição de pré-

tratamento definida para este trabalho foi o tempo de condicionamento de 8 segundos no potencial de -0,7V.

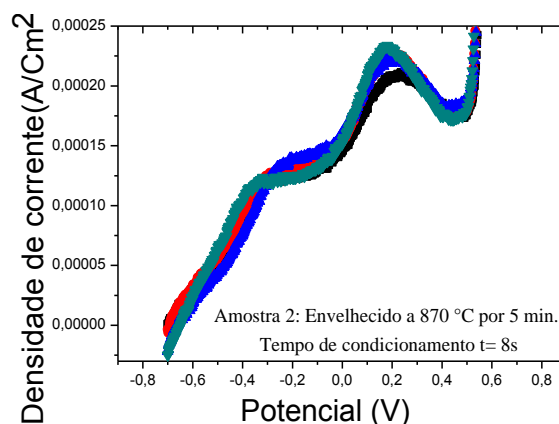


Figura 5. 18: Voltamogramas do aço UNSS31803 levando o tempo de condicionamento escolhido para o tratamento de condições iniciais.

Fonte: O autor (2017).

Este procedimento estabelecido é comum para técnicas eletroquímicas e tem como intuito equiparar as condições de superfície para no estágio inicial de realização das medidas.

Além disso, a reprodutibilidade do experimento também está diretamente relacionada a condições superficiais iniciais das amostras, tais como a área de exposição do eletrodo e outras condições como o lixamento, a pressão aplicada e a secagem da amostra que são fatores que interferem na reprodutibilidade do experimento. Sendo a precisão das medidas um fator que pode ser controlado principalmente pela padronização da área do eletrodo, o que representa um dos problemas a ser enfrentado no decorrer deste trabalho.

A figura 5.19 mostra a densidade de corrente de pico,  $J_p$ , juntamente com o erro padrão da média obtido por meio da equação 14, associada a um total de 5 medidas. Conforme pode ser notado, ocorreu o aumento da barra de erro com o aumento de teor de fase sigma das amostras, mostrando uma dispersão dos valores obtidos na densidade de corrente de pico devido a problemas relacionados à área de exposição do eletrodo de trabalho.

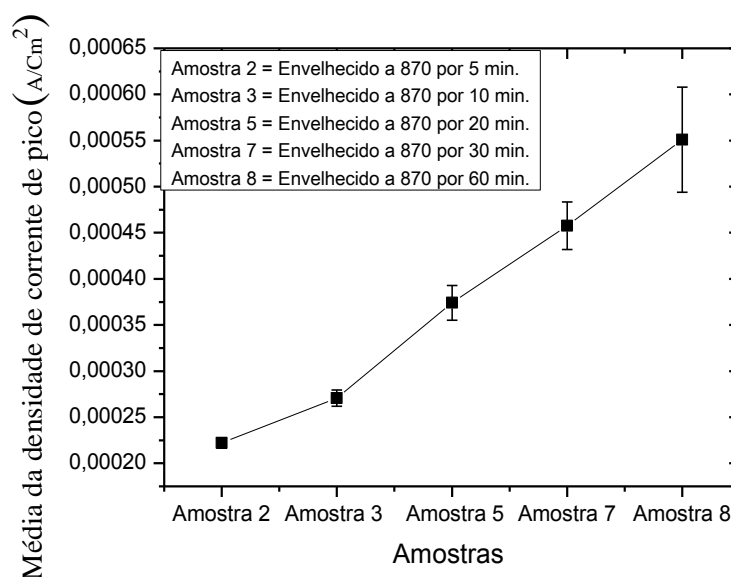


Figura 5. 19: Média da densidade de corrente de pico para diferentes condições de envelhecimento do aço UNS31803, medidas realizadas em solução de KOH 0,5 mol/L na taxa de varredura de 5mV/s.

Fonte: O autor (2017).

Padronizando as condições de lixamento da amostra e secagem da mesma, após a solução ter sido colocada em contato com o eletrodo de trabalho, foi possível reduzir significativamente o erro padrão da média, que está diretamente relacionado com a acurácia do experimento.

### 5.2.3. Análise do perfil voltamétrico do aço UNS S31803 variando concentração do eletrólito e velocidade de varredura

O método de ensaio aqui proposto é de certa forma semelhante ao ataque eletrolítico utilizado para revelar seletivamente determinadas fases ricas em cromo e molibdênio nos aços inoxidáveis. Para a realização de um ataque eletrolítico controla-se a intensidade da oxidação variando a concentração do reagente e o tempo em que o material vai ser mantido sobre um determinado potencial fixo, sendo desta forma um método potencioestático (77, 80). Os parâmetros análogos para o ensaio de voltametria são concentração do eletrólito e velocidade de varredura, sendo este último o parâmetro que governa o tempo de ensaio, onde o potencial é variado continuamente sendo a corrente obtida de modo simultâneo a esta variação. Desta forma, o ajuste das condições ótimas para a detecção de fases deletérias por meio da técnica de voltametria linear deve ser realizado por meio da variação da concentração do eletrólito e da velocidade de varredura (72,73).

Visando compreender o comportamento da técnica de voltametria linear perante variações da concentração do eletrólito, foram realizadas voltametrias em diferentes concentrações de KOH. A figura 5.20 a) mostra os resultados nos quais foram utilizadas concentrações de 0,3, 0,7 e 1 mol/L de KOH e na velocidade de varredura de 5 mV/s. Nota-se que, com o aumento da concentração ocorre o aumento da densidade de corrente e a melhor definição do pico em aproximadamente 0,18V. Foi possível observar também que com o aumento da concentração ocorre um deslocamento do potencial de pico para potenciais menos positivos (indicado pela linha vertical na figura 5.20 a).

Observa-se que com o aumento da concentração, ocorreu o deslocamento da curva como um todo para potenciais mais negativos. A reação de evolução do oxigênio (reação observada ao final da curva entre os potenciais de 0,5 e 0,7 V) deixa evidente a ocorrência deste deslocamento. Este fenômeno pode estar relacionado à diferença de potencial de junção líquida que surge na interface entre duas soluções de eletrólitos devido a diferentes mobilidades dos íons presentes nestas soluções, resultando em uma distribuição desigual de cátions e ânions junto à interface. (72,73).

A figura 5.20 b) mostra a densidade de carga para a amostra solubilizada, e envelhecidas por 20 e 30 minutos, nas concentrações de 0,3, 0,7 e 1 mol/L estes dados são referentes a uma média de 5 medidas. Nota-se que com o aumento da concentração ocorre o aumento da densidade de carga para todas as amostras, conforme era esperado, uma vez que aumentando a concentração do eletrólito, aumenta-se a taxa das reações que acontecem na superfície do eletrodo e consequentemente a corrente obtida (72,73).

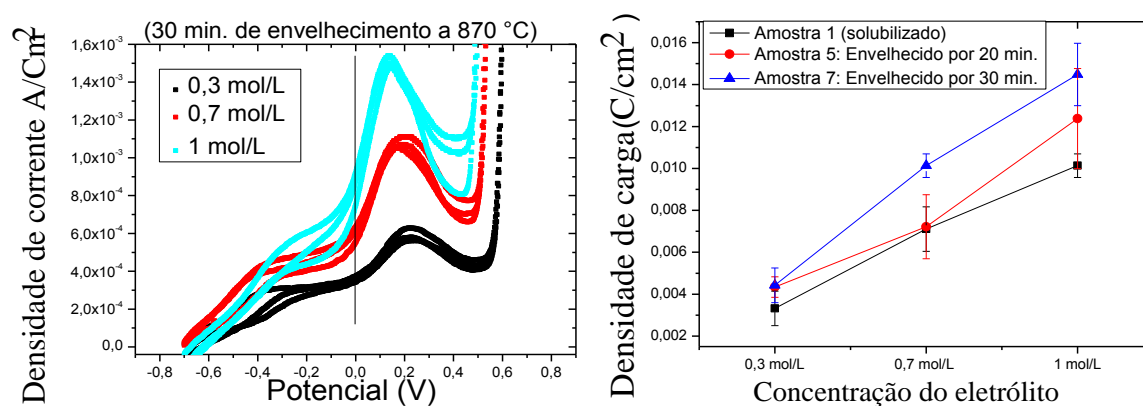


Figura 5. 20: a) Voltamogramas do aço UNS S31803 envelhecido isotermicamente a 870°C por 30 minutos sobre diferentes concentrações do eletrólito KOH e velocidade de varredura de 5mV/s. b) O efeito da concentração de KOH sobre a densidade de carga anódica para o aço UNS 31803.

Fonte: O autor (2017).

Foi possível notar ainda que uma boa distinção pode ser observada entre a densidade de carga da amostra solubilizada e envelhecida por 30 minutos (sem sobreposição da barra de erro), enquanto que esta distinção não foi observada para as amostras solubilizada e envelhecida por 20 minutos, por exemplo, uma vez que há para estas amostras a sobreposição da base de erros, estes problemas estão relacionados a acurácia do experimento, a qual pode ser prejudicada por fatos tais como a variação da área de exposição do eletrodo de trabalho.

As análises realizadas com concentração fixa de 0,5 mol/L e com variações na taxa de varreduras de 2, 5, 7 e 10 (mV/s) na faixa de -0,7 à 0,7 V, em estão apresentadas na figura 5.21. Os voltamogramas obtidos nestas condições são mostrados na figura 5.21 a). Nota-se que com o aumento da taxa de varredura ocorre o aumento da densidade de corrente de pico, conforme era esperado, pois em maiores velocidades de varredura um máximo de densidade de corrente é obtido em cada pulso de potencial aplicado, resultando em um aumento dos valores de corrente obtidos (72).

Observa-se também um deslocamento do potencial de pico (indicado pela linha vertical na figura 5.21 a). Em menores velocidades de varredura como 2 mV/s, por exemplo, o potencial de pico está deslocado para potenciais mais negativos que do que para velocidades de varredura maiores. Além disso, observa-se, neste caso que a reação de evolução do oxigênio apresentou um potencial bem definido em aproximadamente 0,5 V, mostrando que neste caso não ocorreu o deslocamento da curva como um todo, como ocorreu perante variações de concentração. Esta diferença pode ser atribuída à difusão, em velocidades mais lentas o sistema está mais próximo do estado estacionário, fornecendo mais tempo para que a reação ocorra, por isto o menor potencial de pico é observado. Estas observações levam a conclusão que o controle da taxa de reação é dado por difusão (72,73).



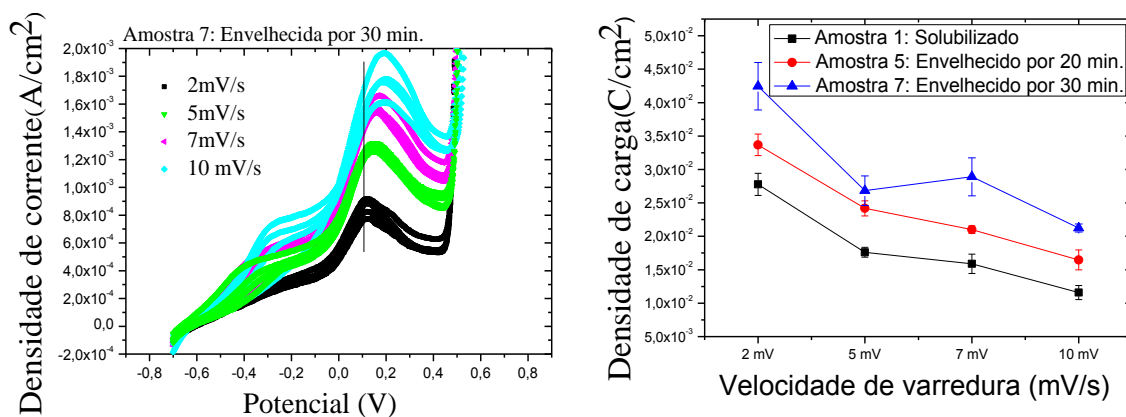


Figura 5. 21: a) Voltamogramas do aço UNS S31803 sobre diferentes velocidades de varredura em solução de KOH 0,5 mol/L. b) O efeito da taxa de varredura sob a densidade de carga anódica para o aço UNS S31803 (0,5 mol/L de KOH).

Fonte: O autor (2017).

A média da densidade de carga para as quatro velocidades de varredura, 2, 5, 7 e 10 mV/s, respectivamente para as amostras solubilizada e envelhecidas por 20 e 30 minutos, é mostrada na figura 5.21 b). Foi possível notar que a densidade de carga aumenta com o teor de fase sigma das amostras, independentemente da velocidade de varredura empregada. Além disso, foi possível observar que as densidades de cargas das amostras solubilizada e envelhecida por 20 minutos apresentaram valores distintos de densidade de carga sem sobreposição da barra de erro, no entanto para as amostras envelhecidas entre 20 e 30 minutos, na velocidade de varredura de 5 mV/s ocorreu a sobreposição destes valores, caracterizando a medida como não confiável para detecção de valores de fase sigma entre 2,2% em área, que é a diferença do percentual de fase sigma para as amostras 5 e 7, 4,1 e 6,3% de fase sigma em área superficial respectivamente.

Os resultados obtidos inicialmente com a célula eletrolítica adaptada com ponteiro de pipeta foram suficientes para mostrar que a técnica possui sensibilidade aos parâmetros de controle: velocidade de varredura e concentração do eletrólito. No entanto, esta célula apresentou problemas relacionados a vazamento do eletrólito, e alterações da área de contato, uma vez que era constituída de um material flexível, podendo facilmente ser alterada pela modificação da pressão aplicada. Estes fatos levavam a dispersão de alguns resultados, influenciando diretamente na precisão da metodologia.

Desta forma, cabe neste ponto do trabalho uma análise dos erros experimentais que podem influenciar na metodologia de ensaio em estudo, sendo este assunto tratado no apêndice A.

#### 5.2.4. Instrumentação da célula eletrolítica de teflon

Diante dos fatos apresentados surgiu a necessidade de instrumentar uma célula eletrolítica que permitisse a obtenção de medidas com elevada precisão. Esta nova célula usinada em teflon, apresentou no estágio inicial de realização das medidas, diversos problemas relacionados a vazamentos que por sua vez originavam falta de reprodutibilidade nas medidas.

A origem desses problemas foi detectada no fato que a célula eletrolítica, em seu estado inicial, possuía uma área plana que atuava como uma borda. Inicialmente, acreditava-se que a utilização desta borda poderia evitar o problema de deformação da célula com a pressão aplicada, no entanto esta demonstrou ser uma fonte de vazamento de eletrólito, ou até mesmo, quando molhada e em contato com o eletrodo de trabalho originava um problema de área interferindo na reprodutibilidade das medidas.

Para resolver este problema as bordas da célula eletrolítica foram lixadas cuidadosamente com uma lixa de granulometria de 1200 *mesh*, de modo a suavizar ao máximo a superfície que fica em contato perpendicularmente ao material e diminuindo ao máximo a espessura da parede próxima a área de exposição. Estes procedimentos geraram uma configuração da célula eletrolítica semelhante àquela apresentada na figura 5.22.

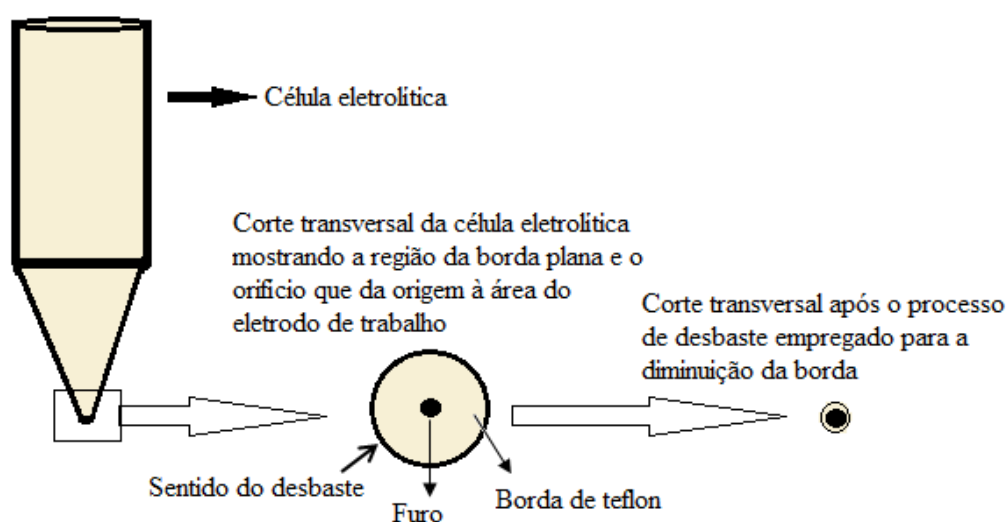


Figura 5. 22: Representação esquemática da célula eletrolítica antes e após os procedimentos adotados para melhoria das medidas.

Fonte: O autor (2017).

Alguns voltamogramas do aço UNS S 31803 antes e após a estabilização da área de exposição do eletrodo por meio dos procedimentos descritos na figura 5.22 são apresentados na figura 5.23. Pode-se notar, na figura 5.23 a) um problema de exposição de área resultante de dois defeitos: aumento da área devido ao tamanho da borda da célula eletrolítica e vazamento do eletrólito.

Antes do processo de lixamento conforme pode ser visualizado na figura 5.22, a célula eletrolítica apresentava uma borda plana e extensa em relação ao diâmetro do orifício, esta borda, quando molhada com a solução eletrolítica, gerava nos voltamogramas, um problema de reprodutibilidade.

Somado a estes fatos, ocorria também o vazamento de eletrólito durante a realização das medidas, este vazamento mesmo que em pequena quantidade, ocorrendo concomitantemente durante a realização das medidas, deslocava o potencial de pico para potenciais mais positivos, impedindo a exata definição do pico e separação da curva de evolução do oxigênio, conforme pode ser visto na figura 5.23 a) para os voltamogramas em preto e vermelho.

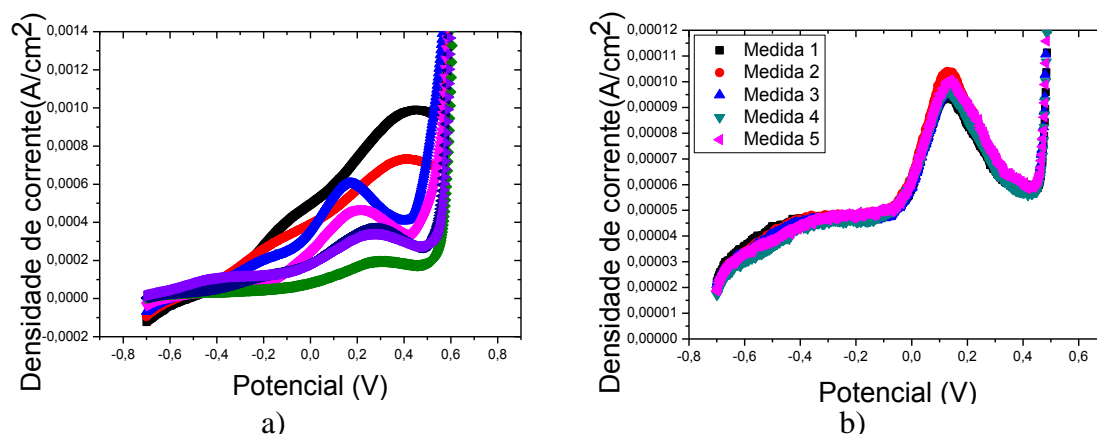


Figura 5. 23: Voltamogramas do aço UNS S 31803 realizadas nas diferentes configurações da célula eletrolítica. a) configuração com a célula plana, b) configuração com a célula após o desbaste e com as bordas reduzidas.

Fonte: O autor (2017).

Com a melhoria da célula eletrolítica de forma a possibilitar medidas com elevado grau de reprodutibilidade conforme mostrado na figura 5.23 b) que levou a uma significativa redução no parâmetro atribuído como erro (desvio padrão), foi efetuado um estudo aprofundado da influência dos parâmetros de controle (concentração do eletrólito e velocidade de varredura) sobre o perfil de densidade de carga e da influência da rugosidade das condições de lixamento do eletrodo de trabalho na resposta obtida no ensaio de voltametria linear.

### 5.2.5. Efeito das condições de superfície do eletrodo de trabalho sobre os voltamogramas

O processo de lixamento de um material metálico consiste em introduzir defeitos (riscos) através do atrito com um material de maior dureza de modo a uniformizar a peça. Quanto maior a granulometria das lixas empregadas, menor o diâmetro das partículas de abrasivo (no presente caso, carbeto de silício) e como consequência, os riscos se tornam mais finos e homogêneos. É de conhecimento que o sinal obtido da voltametria corresponde a área microscópica e não a área geométrica (72,73), conforme ilustrado pela figura 5.24, que representa a superfície do eletrodo (de trabalho) e a delimitação formada pela projeção bidimensional paralela e normal à superfície. A projeção bidimensional e plana mostrada em azul é a área geométrica,  $A_g$ , enquanto que a área em cinza é a área microscópica,  $A_m$  e, portanto, é influenciada pela granulometria da lixa empregada.

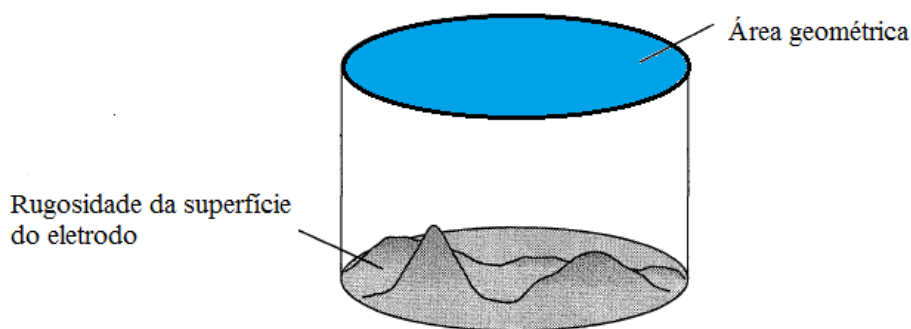


Figura 5. 24: Distinção entre área microscópica (em cinza) e área geométrica (em azul).

Fonte: Adaptado de: BARD, A. J. e FAULKNER, L.R. **Electrochemical Methods**. Fundamentals and Applications. EUA: John Wiley & Sons, Inc., 2. Ed. 2001.

Visando analisar a variação da resposta do ensaio de voltametria em relação à rugosidade do eletrodo de trabalho resultante do processo de lixamento, foram realizadas voltametrias na amostra 4 (15 minutos de envelhecimento) submetida ao procedimento de lixamento em diferentes granulometrias. Foi empregada a taxa de varredura de 5 mV/s e a concentração de 0,5 mol/L, as granulometrias das lixas foram de 120, 320, 400, 600, 800 e 1000 *mesh*.

Os voltamogramas correspondentes são apresentados na figura 5.25 foi possível notar que com a utilização de lixas de menor granulometria, em especial para 120 *mesh* não ocorreu a definição do pico observado nas outras condições para 0,2V.

Uma vez que para esta condição, os riscos da lixa são tão espessos que ocorreu o vazamento de eletrólito por meio das ranhuras da lixa, de forma gradativa durante o ensaio, gerando um problema de definição de área.

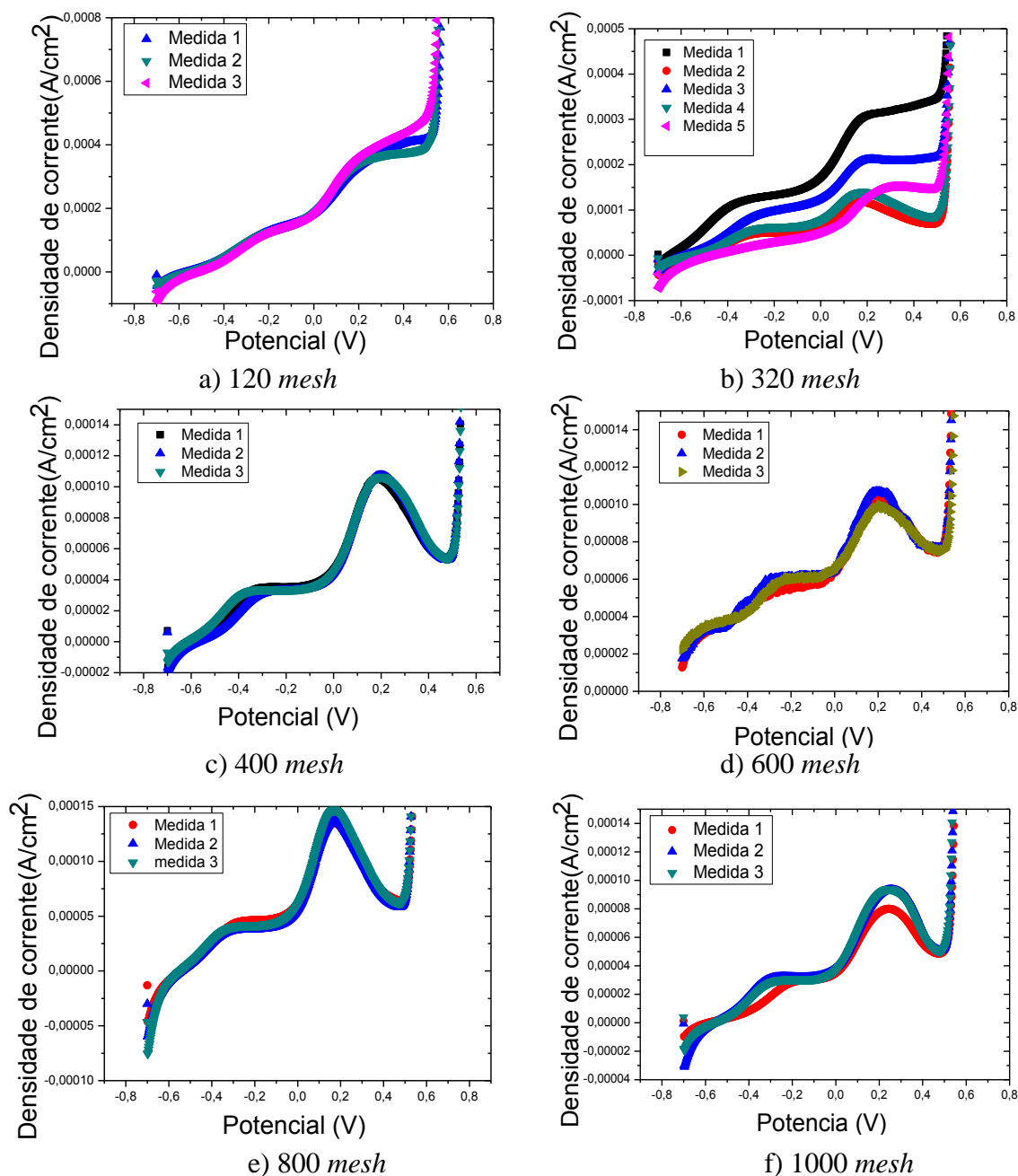


Figura 5. 25: Efeito da lixa sobre as medidas de voltametria linear. a), b), c), d), e) e f) mostram os voltamogramas obtidos com lixas de diferentes granulometria. Medidas realizadas na amostra 4 (15 minutos de envelhecimento a 870°C), em solução de KOH 0,5 mol/L e 5 mV/s.

Fonte: O autor (2017).

A partir da lixa de granulometria 320 *mesh* foi possível observar a definição do pico, porém em alguns casos também ocorreu o problema de vazamento no espaço entre

as ranhuras da lixa e as paredes da célula eletrolítica de forma que algumas das medidas ainda apresentaram problema na reprodutibilidade das análises de voltametria. Este problema só pode ser evidenciado por meio da observação dos voltamogramas, uma vez que durante a realização do ensaio o vazamento é tão pequeno que se torna imperceptível ao olho nu.

Para as lixas de granulometria acima de 400 *mesh* foi observado que este problema de vazamento cessou de forma que uma boa definição do pico foi observada. Conforme mostram os voltamogramas, a técnica é sensível às condições de superfície do eletrodo de trabalho uma vez que ocorrem modificações nos valores da densidade de corrente de pico e melhoram a reprodutibilidade com o cessar do vazamento de eletrólito pelas ranhuras da lixa.

Conforme pode ser observado na figura 5.26 a densidade de corrente tende a estabilizar quando o lixamento foi realizado com a lixa de 400 *mesh*, em granulometrias menores a densidade de corrente obtida é maior devido a maior rugosidade imposta pela lixa.

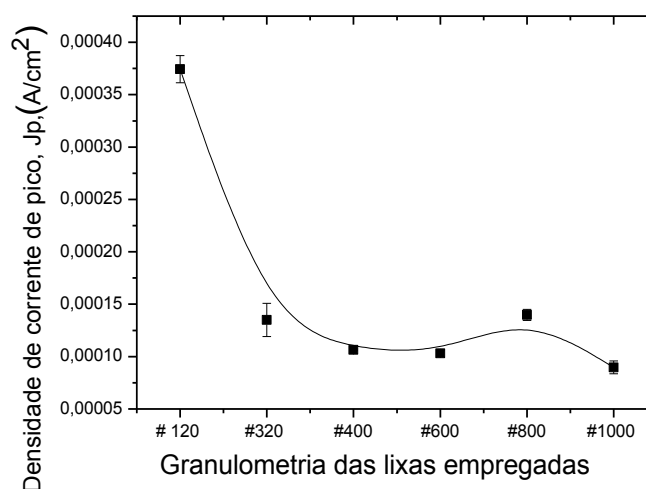


Figura 5. 26: Variação da densidade de corrente de pico em função da granulometria das lixas empregadas no lixamento dos corpos de prova para o ensaio de voltametria linear.

Fonte: O autor (2017).

Estas análises mostram a importância do correto entendimento da metodologia de ensaio para a não ocorrência de equívocos em aplicações futuras, além de ser um procedimento usual para a realização de medidas eletroquímicas em aços inoxidáveis (31). As demais análises realizadas neste trabalho referem-se a medidas realizadas em corpos de provas lixados nas lixas com granulometria de até 600 *mesh*.

### **5.2.6. Estudo aprofundado do efeito da concentração do eletrólito sobre os voltamogramas e no perfil de densidade de carga das amostras envelhecidas do aço UNS S 31803**

Anteriormente, na seção 5.2.3 foram analisados os voltamogramas do aço UNS S31803 em diferentes condições de concentração e velocidade de varredura, obtidos com a utilização da célula eletrolítica do tipo ponteiro de pipeta descrita pela figura 4.3.

Nesta seção, serão apresentados resultados obtidos com o eletrodo de teflon, em que maior ênfase será dada no principal parâmetro de análise, a densidade de carga. Devido a maior reprodutibilidade e ao aumento da precisão nos resultados obtidos com este eletrodo, um estudo mais aprofundado foi efetuado, permitindo assim a compreensão dos fenômenos eletroquímicos presentes no ensaio de voltametria.

Com intuito de encontrar as condições que permitam detectar o menor teor de fases deletérias por meio da variação dos parâmetros de controle, foram realizadas voltametrias empregando diferentes concentrações e velocidades de varredura. Além de condições otimizadas, condições limite no aumento da densidade de carga foram encontradas por meio da variação destes parâmetros.

Estes estudos foram realizados empregando-se o eletrólito KOH. Foram empregadas diferentes concentrações deste eletrólito e em diferentes taxas de varredura, sendo elas: 10mV/s, 5 mV/s, 2 mV/s e 1 mV/s. Os voltamogramas obtidos para a determinação do parâmetro densidade de carga, quando não apresentados e discutidos nesta seção são mostrados nos apêndices B.1 – B.12.

O perfil de densidade de carga para o aço inoxidável duplex UNS S 31803 empregando a taxa de varredura de 10 mV/s e as concentrações de 0,3, 0,5 e 1 mol/L é apresentado na figura 5.27. Foi possível observar que ocorre o aumento da densidade de carga com o aumento da concentração, comportamento este esperado uma vez que a densidade de carga é obtida por uma relação direta por meio da corrente elétrica obtida durante o ensaio de voltametria. É notável que para concentrações mais baixas ocorreu uma diminuição da densidade de carga até o tempo de envelhecimento de 10 minutos, seguido de um aumento para condição de envelhecimento de 15 minutos, e a formação de uma patamar onde ocorre um aumento na densidade de carga até 25 minutos com a diminuição desta quantidade para as amostras 30 e 60 minutos de envelhecimento.

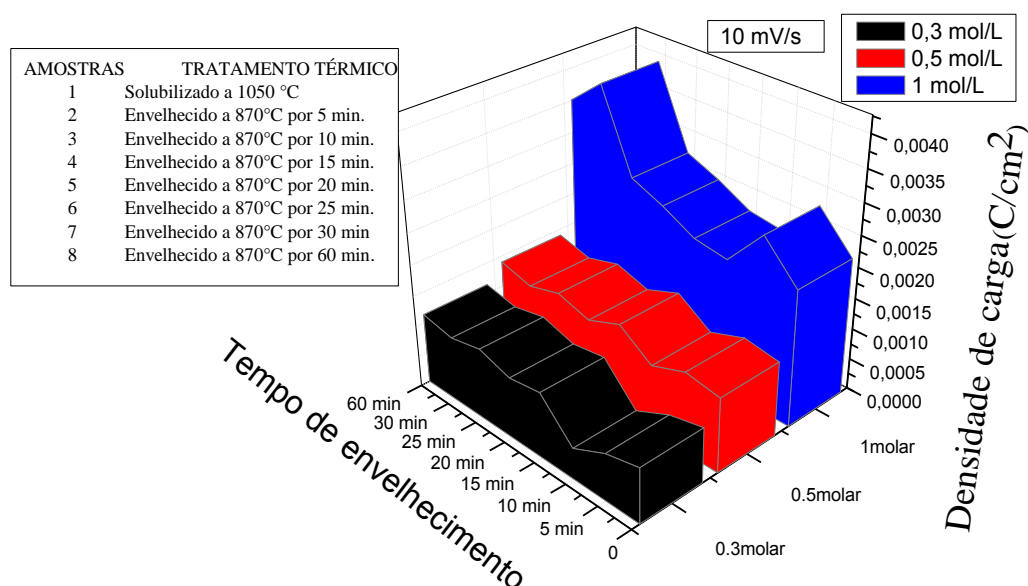


Figura 5. 27: Efeito concentração do reagente KOH sobre o perfil de densidade de carga das amostras analisadas para a velocidade de varredura de 10 mV/s para o aço UNS S31803 envelhecido isotermicamente a 870°C.

Fonte: O autor (2017)

O perfil de densidade de carga para o aço inoxidável duplex UNS S 31803 empregando a taxa de varredura de 5 mV/s e as concentrações de 0,3, 0,5, 0,7, e 3 mol/L é apresentado na figura 5.28, onde foi possível observar a ocorrência do aumento da densidade de carga com o aumento da concentração e a variação abrupta desses valores da concentração de 1 para 3 mol/L. Novamente como comportamento geral (exceto para a condição de 0,3 mol/L), foi observado a diminuição da densidade de carga até a amostra 3 (10 minutos de envelhecimento) seguido de um aumento até a amostra 6, com a posterior diminuição da densidade de carga.



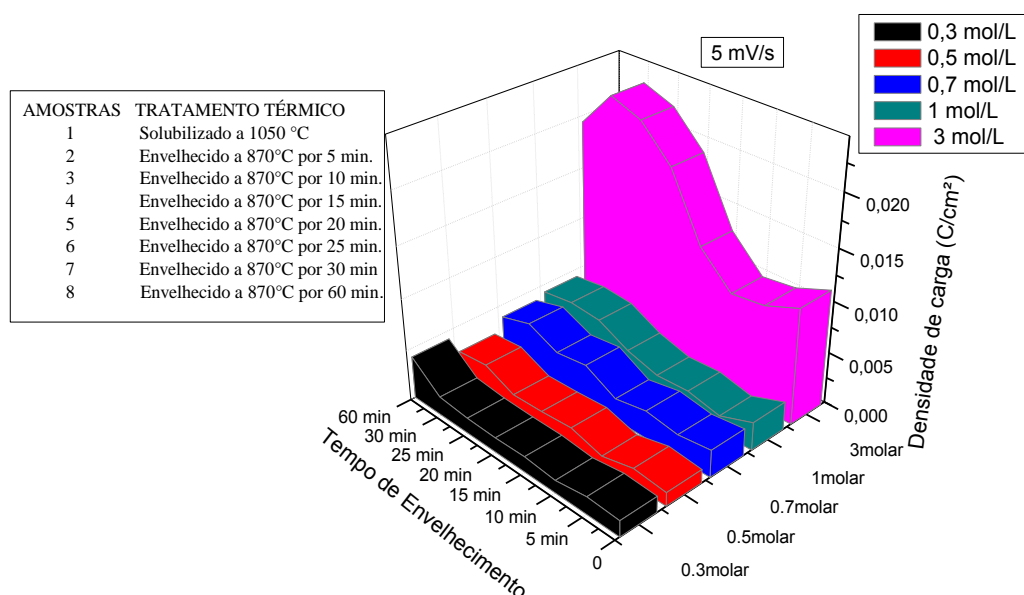


Figura 5. 28: Efeito concentração do reagente KOH sobre o perfil de densidade de carga das amostras analisadas para a velocidade de varredura de 5mV/s para o aço UNS S 31803.

Fonte: O autor (2017).

Os perfis de densidade de carga para a velocidade de varredura de 2 mV/s e nas concentrações de 0,3, 0,5, 1, 2 e 3 mol/L são apresentados na figura 5.29 sendo possível ver o contínuo aumento da densidade de carga entre as concentrações de 1, 2 e 3 mol/L. Entretanto agora, em contraste com concentrações menores e maiores velocidades de varredura, foi observado o aumento da densidade de carga para as amostras 7 e 8 para as concentrações de 2 e 3 mol/L, respectivamente.

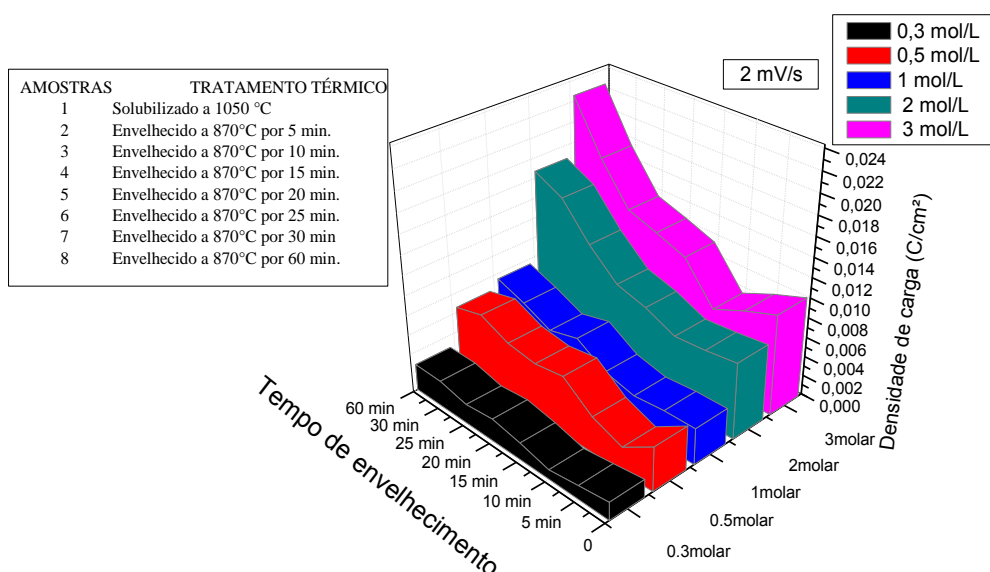


Figura 5. 29: Efeito concentração do reagente KOH sobre o perfil de densidade de carga das amostras analisadas para a velocidade de varredura de 2mV/s.

Fonte: O autor (2017).

Tal diferença de comportamento pode ser visualizada observando-se os perfis de densidade de carga para estas concentrações individualmente conforme apresentado na figura 5.30. Com base nestes dados, é possível notar que empregando maiores concentrações, tais como 3 mol/L foi possível diferenciar, com precisão (sem sobreposição de barra de erros) com base nos valores de densidade de densidade de carga, amostras com teores de fases deletérias menores que 1 %, como é o caso da amostra envelhecida por 15 minutos (0,9% de fases deletérias), este valor encontrado está abaixo do teor crítico considerado aceitável (entre 1 e 2 % de fases deletérias precipitadas) (3,4).

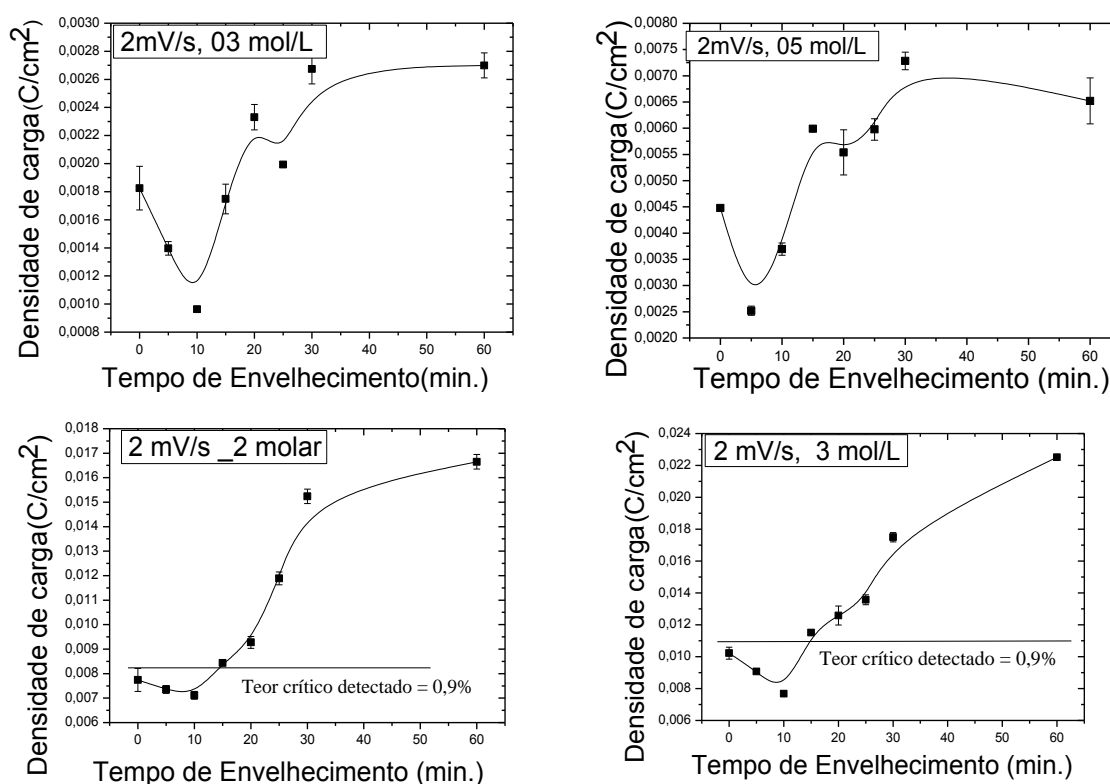


Figura 5. 30: Perfil de densidade de carga para as amostras em diferentes condições de concentração do eletrólito KOH na velocidade de varredura de 2 mV/s para o aço UNS S 31803 envelhecido a 870°C.

Fonte: O autor (2106).

A diferença no perfil de densidade de carga provavelmente se deva ao fato que, para menores concentrações nas quais ocorreu a formação de um patamar para amostras com maior teor de fases intermetálicas, há menos espécies eletroativas disponíveis de modo que a formação do filme de óxidos sobre as fases deletérias na superfície do metal com a concentração de 0,3 mol/L atingiu seu máximo para as análises realizadas na

amostra envelhecida por 30 minutos, fazendo que desta forma a densidade de carga permanecesse constante para a 60 minutos de tratamento térmico. Estes resultados são consequência de dois fatores: dimensões do eletrodo de trabalho reduzidas permitindo alta taxa de difusão onde condições de estado estacionário são facilmente obtidas e o pequeno volume da célula eletrolítica utilizada (72,73,74,75).

Em termos de comparação a densidade de carga para a amostra 3 (0,2 % de fases deletérias) variou de  $9,6 \times 10^{-4}$  para  $3,7 \times 10^{-3} \text{ C/cm}^2$  quando a concentração de KOH variou de 0,3 para 0,5 mol/L, resultando em um aumento percentual de 285%. Esta mesma comparação para as variações de concentração de 0,5 para 2 mol/L, cuja densidade de carga obtida foi de  $7,1 \times 10^{-3} \text{ C/cm}^2$  leva a um aumento percentual de 91%, enquanto que a variação da concentração de 2 mol/L para 3 mol/L, cuja densidade de carga obtida foi de  $7,5 \times 10^{-3} \text{ C/cm}^2$  levou a um aumento percentual de apenas 5 %, indicando que nestas condições o valor máximo de densidade de carga relacionado a oxidação seletiva dos elementos presentes na fase sigma foi obtido.

Esta mesma análise para a amostra 8 (14,2 % de fase sigma e fase chi), leva aos seguintes resultados: Um aumento percentual de 140 % nos valores de densidade de carga para variações da concentração de KOH de 0,3 para 0,5 mol/L. Com a variação da concentração de 0,5 para 2 mol/L o aumento percentual foi de 170 %, e quando a concentração foi variada de 2 para 3 mol/L o aumento percentual obtido foi de 30%, mostrando que é possível obter variações nos valores de densidade de carga para maiores teores de fases deletérias nesta condição de análise.

Além disso, para a mesma concentração 0,3 mol/L, comparando o menor valor de densidade de carga obtido ( $9,6 \times 10^{-4} \text{ C/cm}^2$ ) para a amostra 3, com o maior valor ( $2,7 \times 10^{-3} \text{ C/cm}^2$ ), amostra 8, de obteve-se um aumento percentual de 181%. Esta mesma comparação dos valores de densidade de carga para a concentração de 3 mol/L leva aos valores de densidade de carga de ( $2,7 \times 10^{-3} \text{ C/cm}^2$ ) para a amostra 3 e  $2,2 \times 10^{-2} \text{ C/cm}^2$  para a amostra 8, levando um aumento percentual de 714%, mostrando que a utilização de maiores concentrações, além de permitirem a distinção dos menores valores de fase sigma e fase chi, permitem uma maior variação nos valores de densidade de corrente obtidos, permitindo diferenciar valores intermediários de fases deletérias com maior precisão, conforme mostra a figura 5.30.

As respectivas variações no parâmetro de análise densidade de corrente de pico,  $J_p$ , correspondentes as concentrações de 0,3, 0,5, 1, 2 e 3 mol/L e na velocidade de varredura de 2mV/s são apresentadas na tabela 5.3. Estes valores apresentam uma

medida direta da taxa da reação que acontece na superfície do eletrodo, quanto maior a concentração, maior deverá ser o valor obtido para a corrente de pico. Como pode ser observado, ocorre o aumento de uma ordem de grandeza nos valores de  $J_p$  quando a concentração aumenta de 0,5 mol/L para 2 mol/L.

Tabela 5. 3: Valores do parâmetro densidade de corrente de pico,  $J_p$ , em diferentes concentrações do eletrólito KOH na velocidade de varredura de 2mV/s

<b>Densidade de corrente de pico, <math>J_p</math> (A/cm<sup>2</sup>)</b>					
<b>Concentração de KOH</b>					
<b>Amostra/% de fase deletéria</b>	<b>0,3 mol/L</b>	<b>0,5 mol/L</b>	<b>1 mol/L</b>	<b>2 mol/L</b>	<b>3 mol/L</b>
1(solubilizada) \ 0 %	6,52x10 <sup>-05</sup>	7,50x10 <sup>-05</sup>	9,17x10 <sup>-05</sup>	1,33x10 <sup>-04</sup>	1,80x10 <sup>-04</sup>
2 (5 minutos) \ 0 %	6,00x10 <sup>-05</sup>	7,95x10 <sup>-05</sup>	9,21x10 <sup>-05</sup>	1,34x10 <sup>-04</sup>	1,66x10 <sup>-04</sup>
3 (10 minutos) \ 0,2 %	6,03x10 <sup>-05</sup>	8,04x10 <sup>-05</sup>	9,58x10 <sup>-05</sup>	1,52x10 <sup>-04</sup>	1,82x10 <sup>-04</sup>
4 (15 minutos) \ 0,9 %	6,34x10 <sup>-05</sup>	8,94x10 <sup>-05</sup>	8,16x10 <sup>-05</sup>	1,56x10 <sup>-04</sup>	2,48x10 <sup>-04</sup>
5 (20 minutos) \ 4,1 %	7,25x10 <sup>-05</sup>	9,16x10 <sup>-05</sup>	1,19x10 <sup>-04</sup>	1,93x10 <sup>-04</sup>	3,22x10 <sup>-04</sup>
6 (25 minutos) \ 4,9 %	6,64x10 <sup>-05</sup>	8,97x10 <sup>-05</sup>	9,89x10 <sup>-05</sup>	2,13x10 <sup>-04</sup>	2,77 x10 <sup>-04</sup>
7 (30 minutos) \ 6,3%	6,39x10 <sup>-05</sup>	1,04x10 <sup>-04</sup>	1,19x10 <sup>-04</sup>	2,87x10 <sup>-04</sup>	3,42x10 <sup>-04</sup>
8 (60 minutos) \ 14,2%	7,11x10 <sup>-05</sup>	9,42x10 <sup>-05</sup>	1,34x10 <sup>-04</sup>	3,05x10 <sup>-04</sup>	4,73x10 <sup>-04</sup>

Fonte: O autor (2017).

Quando calculado o aumento percentual dos valores de  $J_p$  obtidos para a amostras 3 (0,2% de fase sigma e chi) em relação à amostra 4 (0,9 % de fase sigma e chi), se obtém para a concentração de 0,5 mol/L um aumento percentual de 11 % no valor de  $J_p$  obtidos para as supracitadas amostras, enquanto que para a concentração de 3 mol/L, foi observado um aumento de 36%. Estes valores mostram que o uso de concentrações mais elevadas, permite a melhor distinção dos teores críticos de fases deletérias que podem ser detectadas, uma vez que estes valores irão levar também a um maior valor no parâmetro densidade de carga conforme pode ser observado na figura 5.30.

Os resultados apresentados na figura 5.30 podem também estar relacionados com aqueles apresentados na figura 5.10, que mostram através da análise pontual por EDS a segregação dos elementos de liga cromo e molibdênio na ferrita nas amostras envelhecidas do aço UNS S 31803. Relembrando aqui, o perfil obtido foi: diminuição do teor de cromo e molibdênio na ferrita para as amostras 1, 2 e 3 seguido de aumento para as amostras 4, 5 e 6 e diminuição dos teores destes elementos para as amostras 7 e 8. O perfil de densidade de carga obtido para menores concentrações tais como 0,3 e 0,5 mol/L foi bastante semelhante, de onde se pode colocar uma hipótese que para menores concentrações do eletrólito apenas o cromo e o molibdênio proveniente da ferrita estejam fornecendo o sinal obtido no ensaio de voltametria linear.

Em relação aos voltamogramas, algumas modificações foram observadas e merecem destaque, pois dizem respeito a fenômenos eletroquímicos resultantes da presença de fases intermetálicas presentes na estrutura do aço UNS S31803. Os voltamogramas do aço UNS S31803 em solução de KOH 0,3 mol/L e 2mV/s podem ser visualizados na figura 5.31.

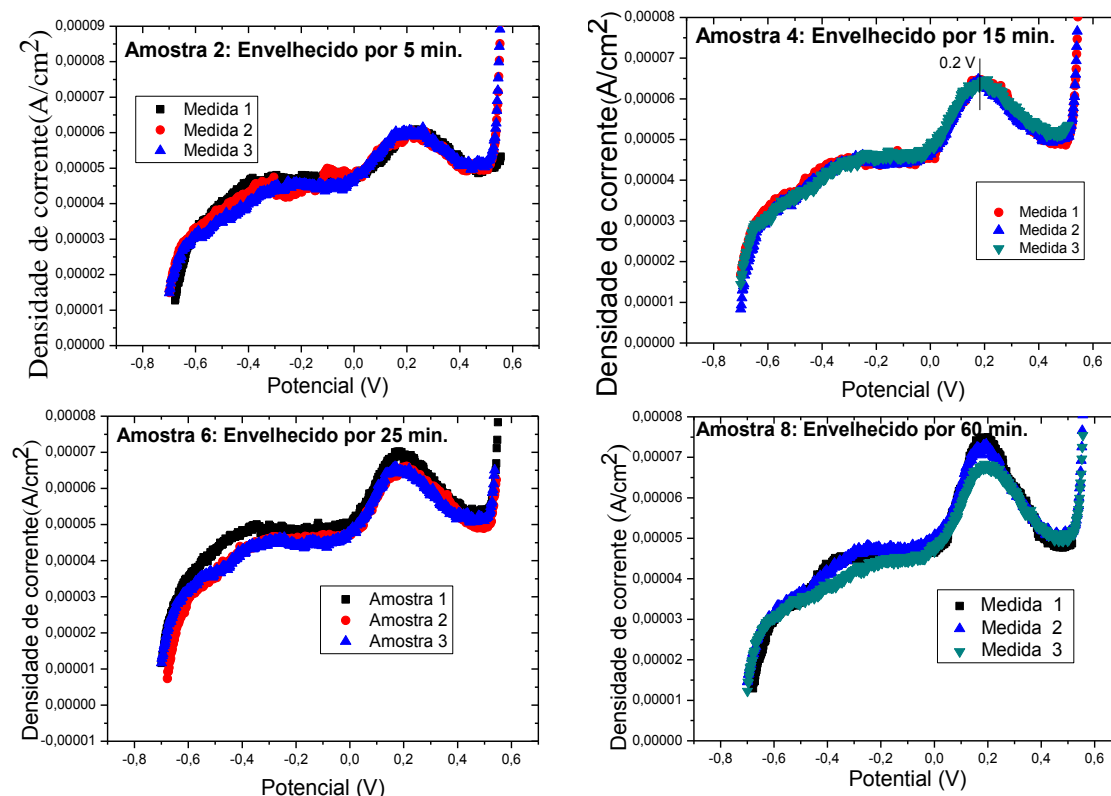


Figura 5. 31: Voltamogramas do aço UNS S 31803 para diferentes condições de tratamento térmico em solução de KOH 0,3 mol/L e 2 mV/s de varredura, as condições de tratamento térmico para cada amostra são especificadas em junto aos voltamogramas.

Fonte: O autor (2017).

Nestes voltamogramas foi possível notar a presença de um pico, em aproximadamente 0,2 V, no entanto não há como afirmar ou fazer suposições acerca de qual das fases estão fornecendo a corrente obtida no ensaio de voltametria, pois o perfil voltamétrico obtido foi o mesmo para todas as amostras, ainda que um pequeno aumento na densidade de corrente de pico tenha sido observado para os voltamogramas realizados em maiores tempos de envelhecimento.

Para concentrações mais elevadas do eletrólito tal como 3 mol/L, conforme mostra a figura 5.32, o perfil voltamétrico das amostras 1 e 2 foi o mesmo que para concentrações mais baixas, tais como 0,3 mol/L, com um pico de densidade de corrente em 0,07 V, um potencial menor que aquele observado em concentrações menores,

devido ao aumento do sobrepotencial da junção líquida conforme já discutido anteriormente.

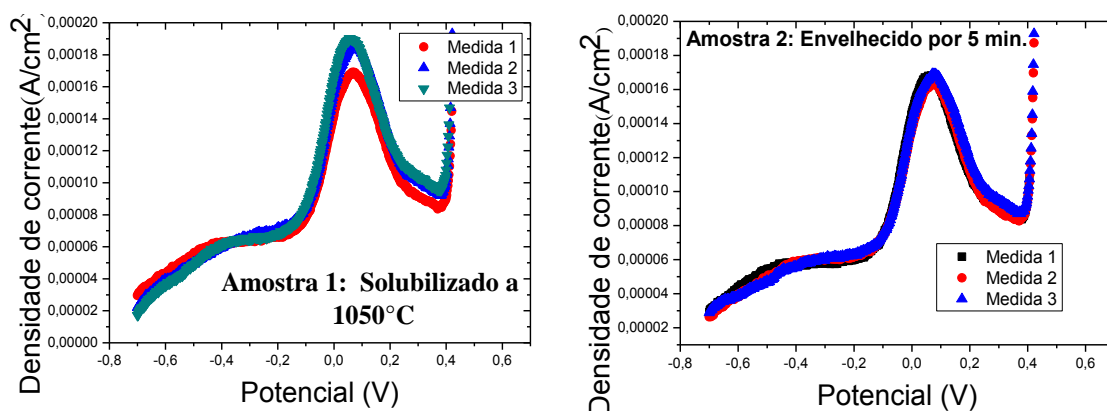


Figura 5. 32: Voltamogramas do aço UNS S 31803 para diferentes condições de tratamento térmico em solução de KOH 3 mol/L e 2 mV/s de varredura, apresentando um único pico em 0,7 V.

Fonte: O autor (2017).

A partir dos 10 minutos de envelhecimento a 870°C, onde se inicia a precipitação de fases intermetálicas, foi possível observar a modificação no perfil voltamétrico que apresenta um alargamento do pico em 0,07V, deconvoluindo em 3 picos, sendo em ordem de potencial o primeiro em 0,045 V, o segundo em 0,075 V e o terceiro em 0,15 V, conforme mostra a figura 5.33.

A amostra 4, envelhecida por 15 minutos também apresentou 3 picos, sendo eles aproximadamente na mesma faixa de potencial (0,045, 0,07 e 0,15 V, respectivamente), sendo o primeiro pico (em 0,045V) o que apresentou maior densidade de corrente. A amostra 5, envelhecida por 20 minutos apresentou os três picos na mesmas regiões de potencial, com os dois primeiros picos (0,045 e 0,07 V) ambos com densidade de corrente próximas. Comportamento semelhante foi observado para a amostra 6 envelhecida por 25 minutos, no entanto com o segundo pico (em 0,07V) com maior densidade de corrente.

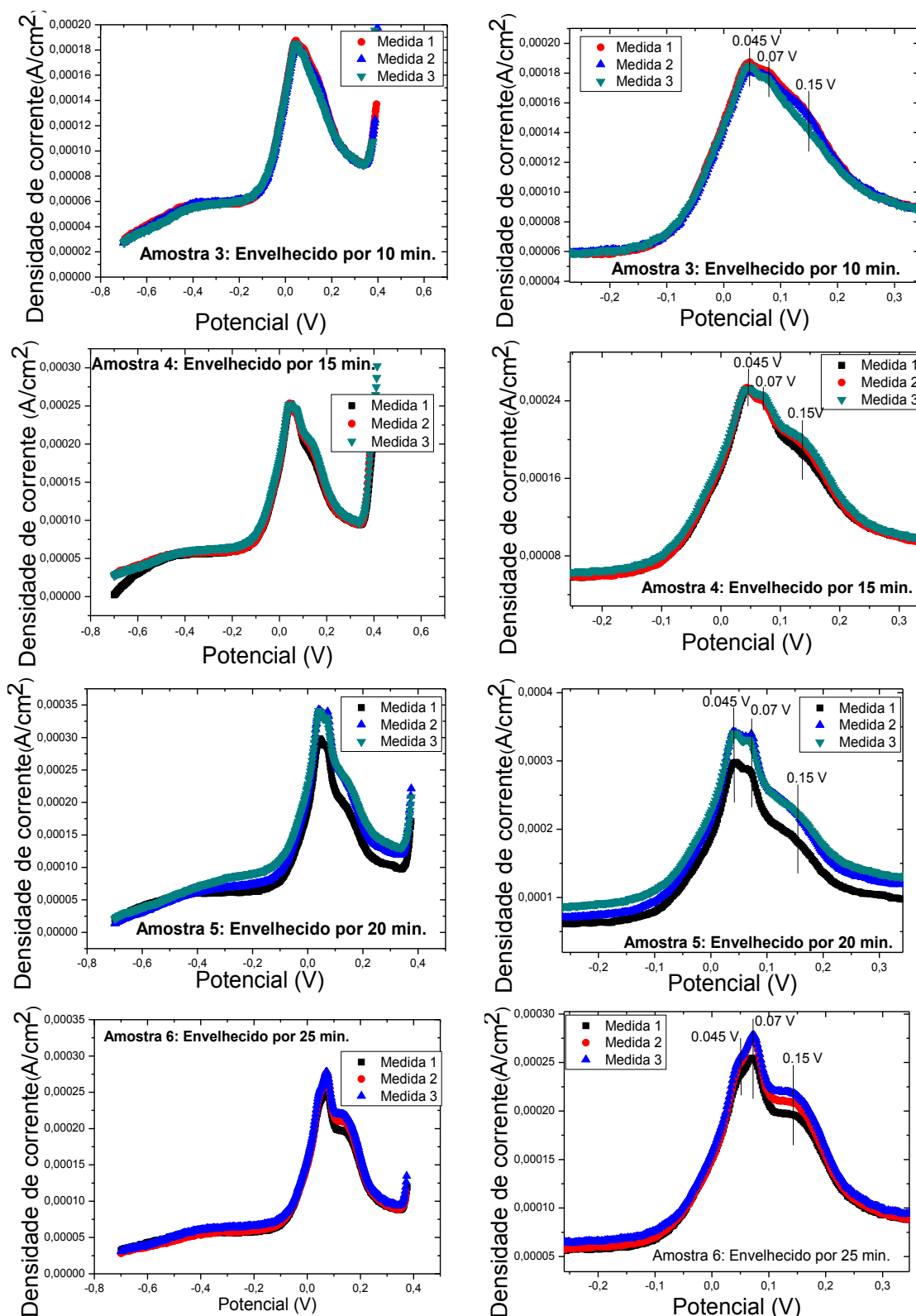


Figura 5. 33: Voltamogramas do aço UNS S 31803 para diferentes condições de tratamento térmico do aço UNS S 31803 em solução de KOH 3 mol/L e 2 mV/s de varredura. A direita é apresentada o aumento da região onde ocorreram os picos de corrente em 0,045, 0,07 e 0,15 V.

Fonte: O autor (2017).

Os voltamogramas obtidos para as condições de 30 e 60 minutos de envelhecimento são mostrados na figura 5.34. Estes voltamogramas apresentaram picos

em aproximadamente 0,07 e 0,15 V, sendo o pico em 0,07 com maior densidade de corrente.

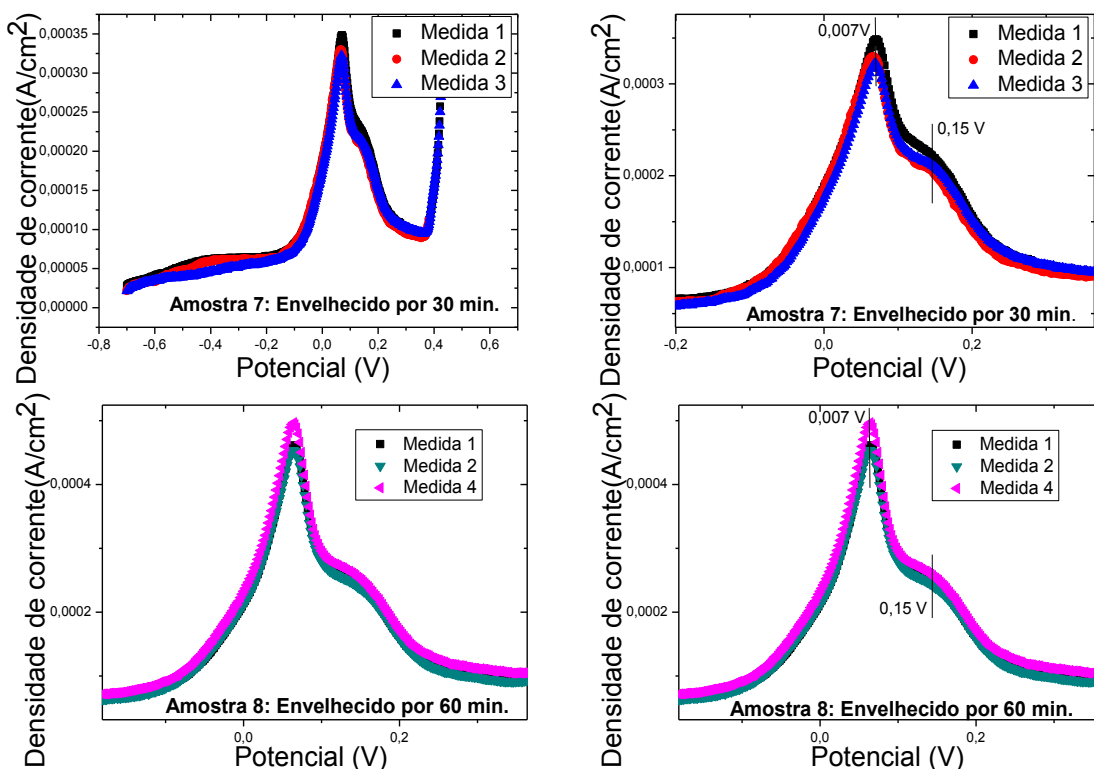


Figura 5. 34: Voltamogramas do aço UNS S 31803 para diferentes condições de tratamento térmico em solução de KOH 3 mol/L e 2 mV/s de varredura. A direita é apresentado o aumento da região onde ocorreram os picos de corrente em 0,07 e 0,15 V.

Fonte: O autor (2017).

A tabela 5.4 faz um resumo dos potenciais de pico,  $E_p$  e das densidades de correntes de pico,  $J_p$  obtidas para as condições de ensaio 3 mol/L de KOH e velocidade de varredura de 2mV/s.

Tabela 5. 4: Potencial de pico  $E_p$  e densidade de corrente de pico  $J_p$  para a o ensaio realizado em solução de KOH 3 mol/L e 2 mV/s

Tempo de envelhecimento	$E_p$ (V)	$J_p$ (A/cm <sup>2</sup> )	$E_p$ (V)	$J_p$ (A/cm <sup>2</sup> )	$E_p$ (V)	$J_p$ (A/cm <sup>2</sup> )
Solubilizado a 1050°C	--	--	0,07	$1,80 \times 10^{-4}$	--	--
5 minutos	--	--	0,07	$1,66 \times 10^{-4}$	--	--
10 minutos	0,045	$1,84 \times 10^{-4}$	0,07	$1,82 \times 10^{-4}$	0,15	$1,48 \times 10^{-4}$
15 minutos	0,045	$2,52 \times 10^{-4}$	0,07	$2,48 \times 10^{-4}$	0,15	$1,97 \times 10^{-4}$
20 minutos	0,045	$3,41 \times 10^{-4}$	0,07	$3,22 \times 10^{-4}$	0,15	$2,29 \times 10^{-4}$
25 minutos	0,045	$2,50 \times 10^{-4}$	0,07	$2,77 \times 10^{-4}$	0,15	$2,09 \times 10^{-4}$
30 minutos	--	--	0,07	$3,42 \times 10^{-4}$	0,15	$2,14 \times 10^{-4}$
60 minutos	--	--	0,07	$4,73 \times 10^{-4}$	0,15	$2,56 \times 10^{-4}$

Fonte: O autor (2017).

Essas modificações no formato dos voltamogramas são uma forma de caracterizar eletroquimicamente a presença de fases intermetálicas, visto que o perfil



dos voltamogramas da amostra 1 (branco) e amostra 2 difere daquele obtido para as demais amostras nas quais ocorreram a precipitação  $\sigma$  e  $\chi$ .

Esta mudança no formato dos voltamogramas obtidos para o aço UNS S31803, nas diferentes concentrações do reagente empregado, se reflete no parâmetro de análise densidade de carga. Concentrações maiores fornecem um valor de  $J_p$  maior, conforme pode ser visto na tabela 5.3 e, logo, maiores variações do valor da densidade de carga são obtidas para amostras com baixos teores de fases intermetálicas, aumentando a capacidade de detecção. Cabe notar que para concentrações onde foi obtido apenas um pico, a densidade de carga foi calculada por meio da integral do meio pico, para assegurar que apenas a carga de nucleação, coalescimento e crescimento do filme estivesse sendo calculada. Para concentrações onde três picos foram obtidos, a densidade de carga foi calculada utilizando a área correspondente até o segundo pico de densidade de corrente, que foi aquele observado para todas as amostras.

A diminuição da densidade de carga para as amostras 1 e 2, esta relacionada ao reequilíbrio entre as frações de ferrita e austenita na estrutura dos aços inoxidáveis duplex, com diminuição da quantidade de ferrita e aumento da austenita, processos incipientes a precipitação de intermetálicos (34, 91). Sendo a fase ferrita mais rica nos elementos cromo e molibdênio era esperado que a diminuição desta fase leve a uma diminuição no parâmetro de análise densidade de carga, conforme foi observado.

O perfil de densidade de carga do aço UNS S 31803 para condições próximas ao estado estacionário, 1mV/s é mostrado na figura 5.35, foi possível notar a diferença de comportamento entre os dois perfis de densidade de carga. Em concentrações menores tal como 1 mol/L, ocorreu o aumento contínuo da densidade de carga até o envelhecimento efetuado por 60 minutos. Em concentrações maiores como 3 mol/L, ocorreu um aumento percentual de 64% na densidade de carga obtida entre os envelhecimentos efetuados por 5 minutos (0% de fase  $\sigma$ ) e 10 minutos (0,2% de fase  $\sigma$ ), seguido da formação de um patamar onde a densidade de carga deixa de aumentar, mostrando-se, desta forma, como uma condição limite para a distinção de teores de fases deletérias acima de 0,2% em área.

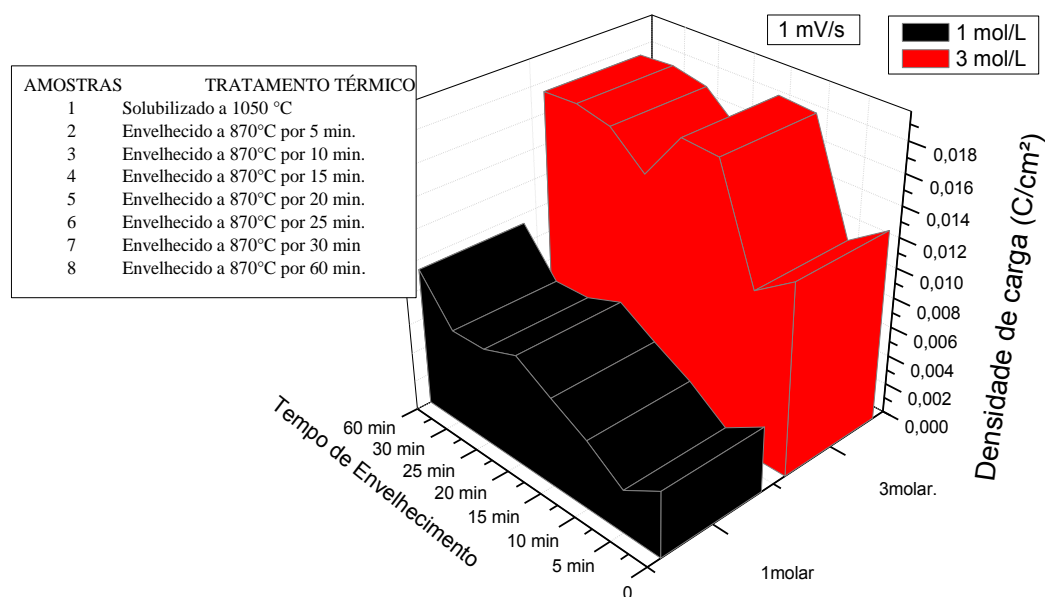


Figura 5. 35: Efeito concentração do reagente KOH sobre o perfil de densidade de carga das amostras analisadas para a velocidade de varredura de 1mV/s.

Fonte: O autor (2017).

Além disso, estas condições permitiram a observação dos picos em diferentes potenciais, por exemplo, para a condição de 1 mol/L os picos obtidos foram observados não deconvoluídos enquanto que para a condição de 3 mol/L foi possível a distinção destes, mesmo que em potenciais bastante próximos. Os voltamogramas para a amostra 5 (envelhecidas por 20 minutos), nestas condições são apresentados na figura 5.36 e mostram esta constatação.

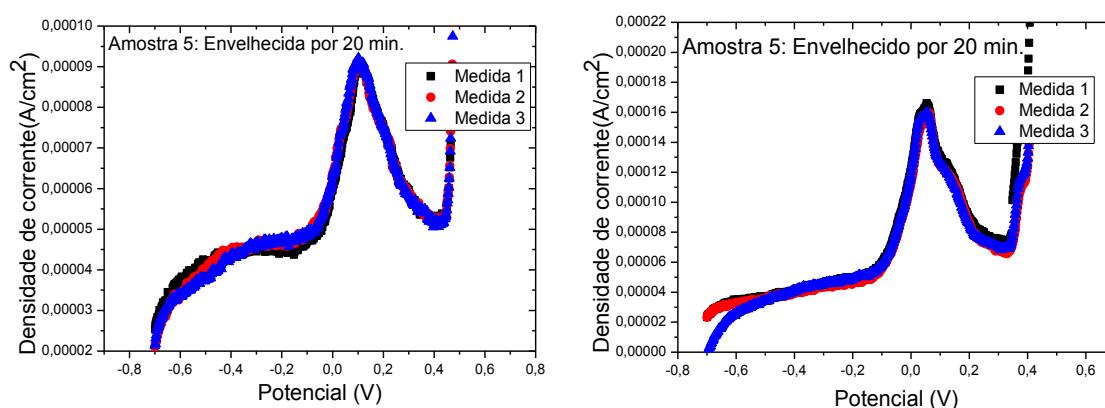


Figura 5. 36: Voltamogramas do aço UNS S 31803 a condição de tratamento térmico de 20 minutos a 870°C, em diferentes concentrações de KOH: a) 1 mol/L, b) 3 mol/L

Fonte: O autor (2017).

A figura 5.37 faz um resumo de todas as variações de concentrações de eletrólito (KOH) realizadas. Nesta figura estão separadas em blocos, em diferentes cores as concentrações empregadas, e dentro de cada bloco é apresentada as variações na velocidade de varredura. Observa-se que como comportamento geral ocorreu o aumento na densidade de carga com o aumento do tempo de envelhecimento a 870°C. Foi possível visualizar as modificações no perfil de densidade de carga obtido, sendo possível classifica-las como: condições otimizadas, nas quais foi possível detectar menores teores de fases deletérias com o aumento da densidade de carga, e condições limite, nas quais foi possível detectar fases intermetálicas em baixíssimos teores (0,2% em área), porém não foi observado o aumento do parâmetro densidade de carga para maiores tempos de tratamento térmico (maiores teores de fases deletérias). Um estudo mais aprofundado destas condições limite será realizado em uma seção específica para este assunto.

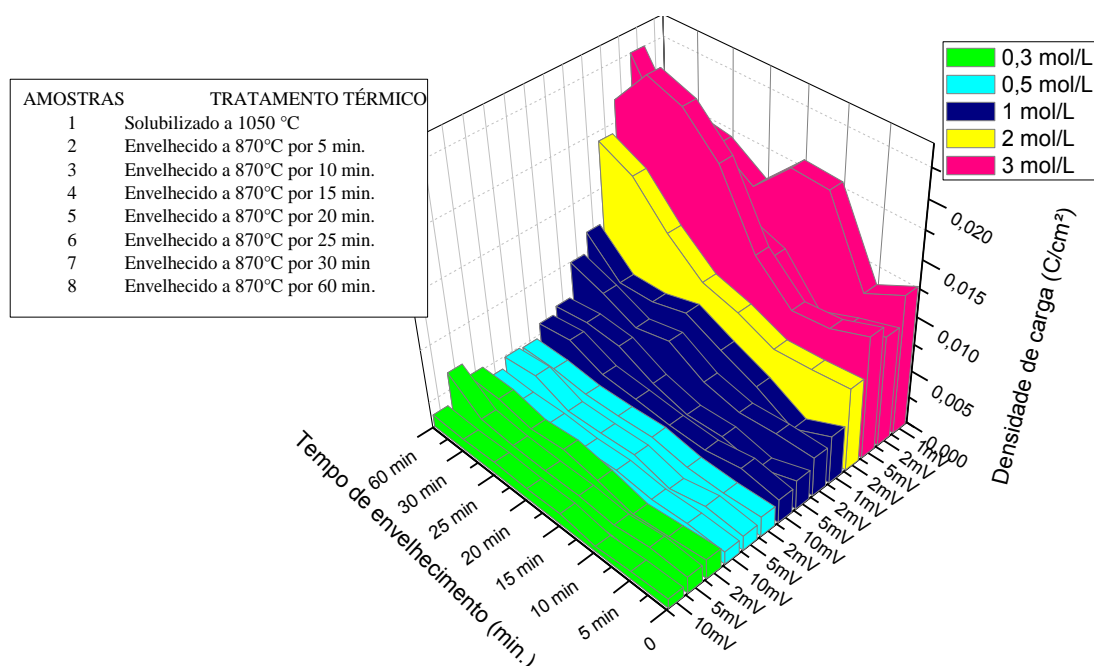


Figura 5. 37: Efeito concentração do reagente KOH sobre o perfil de densidade de carga, resumo para todas as condições estudadas. São agrupadas por blocos em cores as diferentes concentrações empregadas e dentro de cada bloco é observada a variação na velocidade de varredura.

Fonte: O autor (2017).

### 5.2.7. Estudo aprofundado do efeito da velocidade de varredura sobre o perfil de densidade de carga em amostras envelhecidas do aço UNS S 31803

Como já apresentado e discutido na seção 5.2.3 o outro parâmetro de controle para a melhoria da técnica de voltametria é a velocidade de varredura. A influência deste parâmetro sobre o perfil de densidade de carga será abordada no presente tópico. Os dados de análise, serão no presente tópico, agrupados de acordo com a concentração variando velocidade de varredura. Este tipo de estudo permitirá entender fenômenos associados a processos difusivos diferenciados devido a utilização do eletrodo de trabalho de área reduzida.

O perfil de densidade de carga para o aço inoxidável duplex UNS S 31803 empregando 0,3 mol/L de KOH e nas velocidades de varredura de 10, 5 e 2 mV/s está apresentado na figura 5.38, onde foi possível visualizar o aumento na densidade de carga com diminuição da velocidade de varredura. Para a condição de 5 mV/s o sistema mostrou um aumento da densidade de corrente para a amostra 2 e para a amostra 8, fatos não observados nas demais condições.

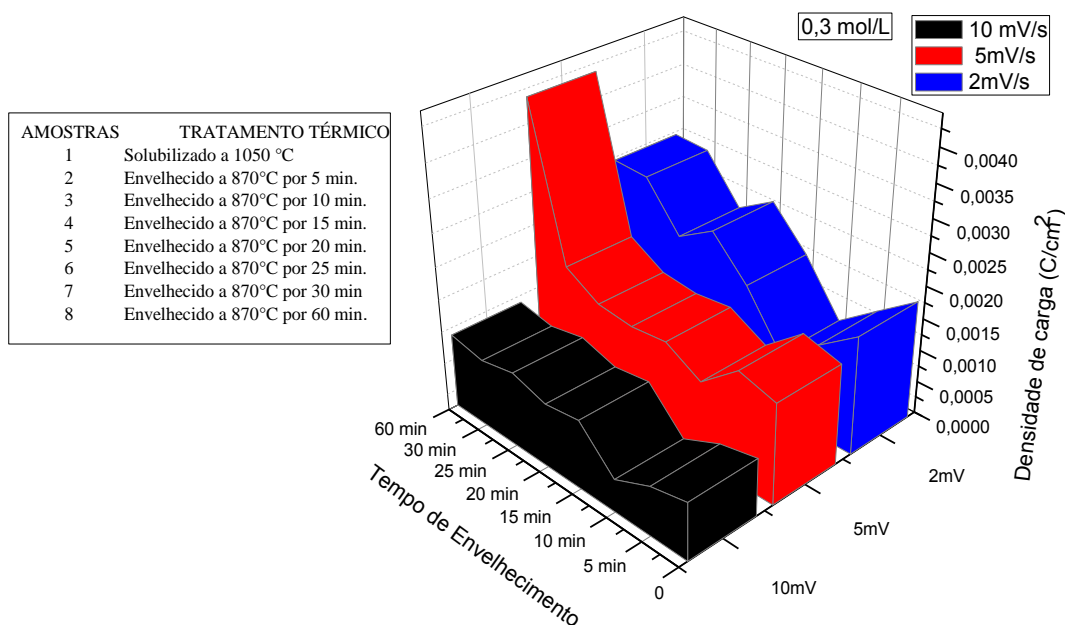


Figura 5. 38: Efeito da velocidade de varredura sobre o perfil de densidade de carga das amostras analisadas, concentração de KOH utilizada 0,3 mol/L.

Fonte: O autor (2017).

O perfil de densidade de carga para o aço inoxidável duplex UNS S 31803 empregando 0,5 mol/L de KOH e nas velocidades de varredura de 10, 5 e 2 mV/s está apresentado na figura 5.39. Novamente foi observado que na velocidade de 5 mV/s o sistema mostrou um comportamento distinto em relação às outras duas velocidades analisadas no qual observou-se o aumento da densidade de carga da amostra 1 para a

amostra 2, com aumento da densidade de carga até a amostra 7, seguido da diminuição da densidade de carga para a amostra 8, enquanto que para as outras duas condições o comportamento do sistema foi: diminuição da densidade de carga das amostras 1, 2 e 3 seguido do aumento da densidade de carga para a amostra 4.

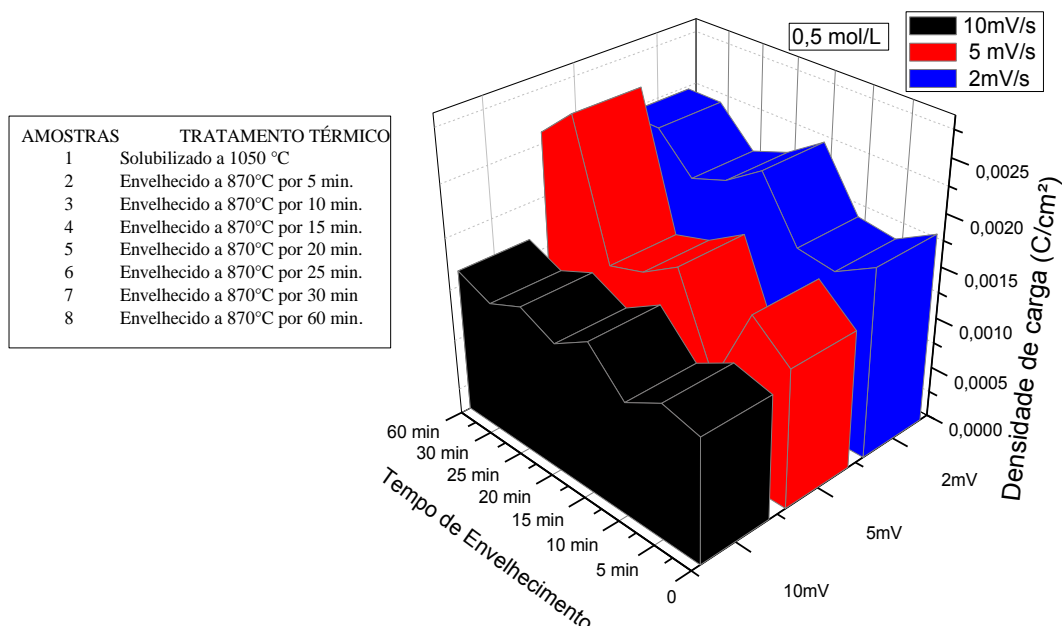


Figura 5. 39: Efeito da velocidade de varredura sobre o perfil de densidade de carga das amostras analisadas, concentração de KOH utilizada 0,5 mol/L.

Fonte: O autor (2017).

O perfil de densidade de carga para o aço inoxidável duplex UNS S 31803 empregando 1 mol/L de KOH e nas velocidades de varredura de 10, 5, 2 e 1 mV/s é apresentado na figura 5.40. Foi observado o comportamento distinto entre as velocidades de varredura de 10 e 5 mV/s e 2 e 1 mV/s, o qual pode ser melhor visualizado na figura 5.40. Nota-se que, empregando-se as velocidades de varredura de 10 e 5 mV/s ocorreu o aumento da densidade de carga até 30 minutos de envelhecimento, com a diminuição do valor deste parâmetro para o envelhecimento efetuado por 60 minutos. Já nas velocidades de varredura de 1 e 2 mV/s, observa-se o aumento da densidade de carga até o tempo de envelhecimento de 60 minutos.

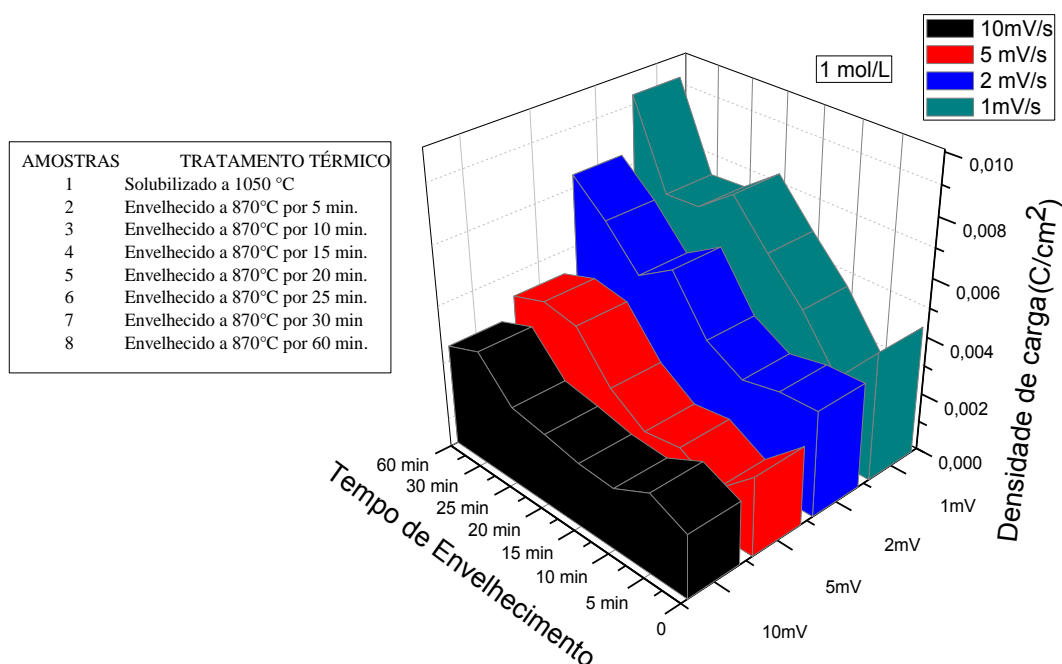


Figura 5. 40: Efeito da velocidade de varredura sobre o perfil de densidade de carga das amostras analisadas, concentração de KOH utilizada 1 mol/L.

Com base na figura 5.41, que mostra os perfis de densidade de carga isoladamente foi possível notar que velocidades de varreduras mais lentas fornecem uma melhor distinção entre amostras com menores teores de fases intermetálicas e fica evidente que com a velocidade de varredura de 1 mV/s foi possível diferenciar teores de fase sigma a partir de 0,2% (amostra 3, 10 minutos de envelhecimento).

Estas diferenças no perfil de densidade de carga podem ser explicadas empregando as considerações da teoria do microeletrodo (72,73,74,75). A forma com que o microeletrodo se comporta depende do tempo empregado, ou seja, da taxa de varredura empregada. Para tempos curtos (maiores velocidades de varredura) a difusão é linear e a resposta obtida é semelhante àquela obtida com eletrodos convencionais, enquanto que para tempos maiores obtém-se a contribuição da difusão radial.

Estes argumentos explicam a diferença no perfil voltamétrico e no perfil de densidade de carga obtido em diferentes velocidades de varredura. Para velocidades de varreduras mais baixas (1 e 2 mV/s), além de ser possível observar nos voltamogramas a presença dos picos referentes aos elementos presentes na estrutura do duplex, foi possível diferenciar a densidade de carga resultante de amostras com teores críticos de fases intermetálicas baixíssimos como 0,2% (distinção entre amostra 2 e amostra 3), além do aumento da densidade de carga para as amostra 7 e 8. Esta diferenciação só foi

possível devido à contribuição do comportamento diferenciado do eletrodo com dimensões reduzidas, que para velocidades de varredura mais lentas tem a contribuição da difusão esférica aumentando o fluxo difusivo e, portanto, levando ao aumento da densidade de carga para as amostras 7 e 8.

No entanto, deve-se ter cuidado ao empregar velocidades de varredura excessivamente lentas, uma vez que a densidade de corrente não é uniforme devido ao fato que as bordas do eletrodo são mais acessíveis geometricamente para a difusão do eletrólito e esta não uniformidade pode afetar a interpretação do resultado que depende da densidade de corrente local. Além de poder fornecer sinais provenientes de reações de segunda ordem, que podem acontecer envolvendo espécies eletroativas na camada de difusão (72).

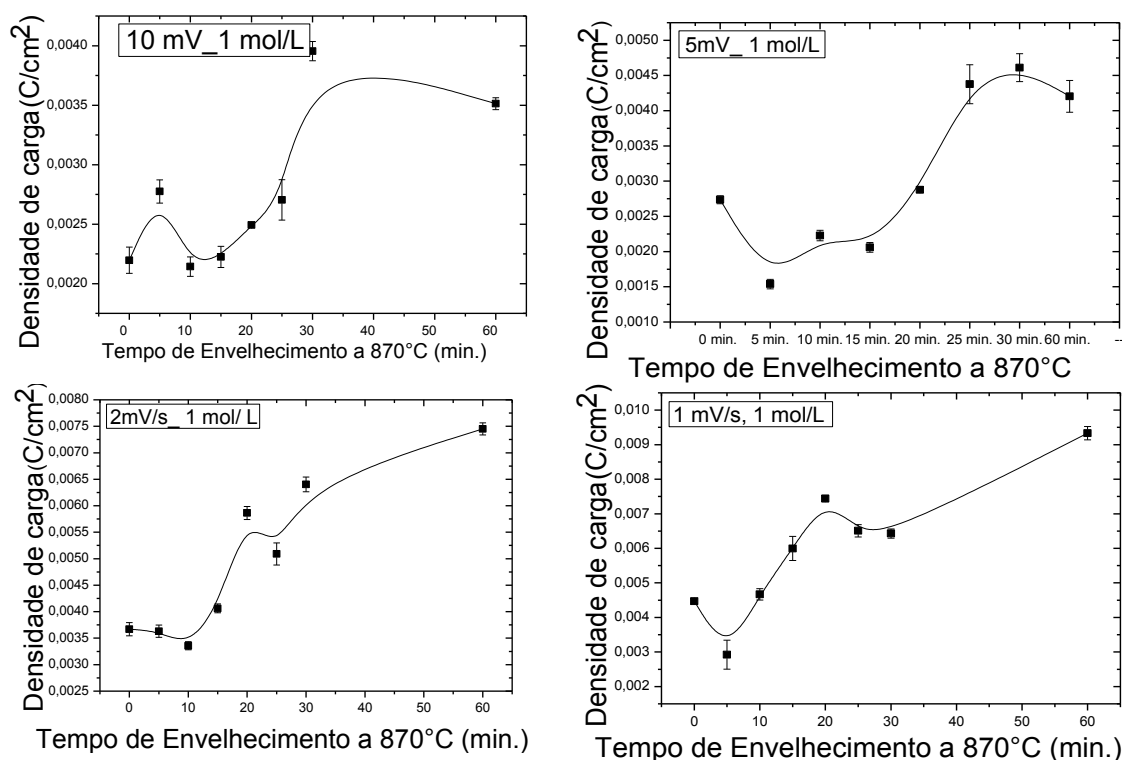


Figura 5. 41: Perfil de densidade de carga para as amostras em diferentes condições de velocidade de para o eletrólito KOH na concentração de 1 mol/L.

Fonte: O autor (2017).

O perfil de densidade de carga para a concentração de 2 mol/L e a velocidade de varredura de 2 mV/s é apresentado na figura 5.42 e mostra que foi possível a distinção das amostras envelhecidas por 10 e 15 minutos (0,2 e 0,9% de fases deletérias) que e obteve-se um aumento na densidade até a etapa final do

envelhecimento estudado, 60 minutos, o que significa que esta é também uma condição otimizada para a detecção de fases intermetálicas.

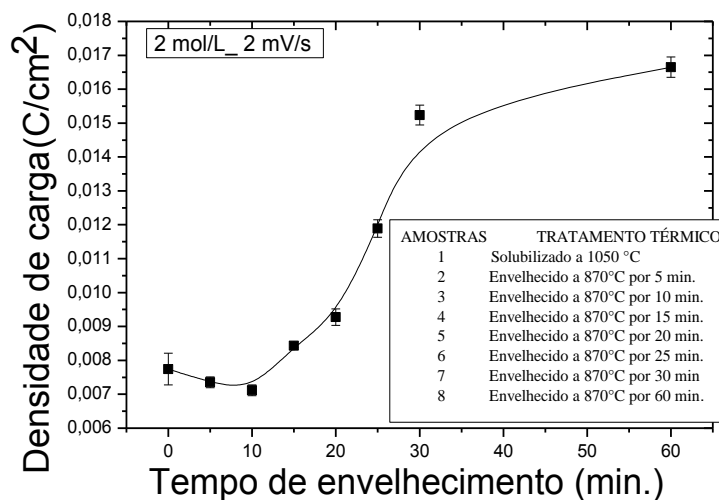


Figura 5. 42: Efeito da velocidade de varredura sobre o perfil de densidade de carga das amostras analisadas, concentração de KOH utilizada 2 mol/L.

Fonte: O autor (2017).

As três possíveis variações no perfil de densidade de carga que podem ser obtidas variando a velocidade de varredura podem ser visualizadas na figura 5.43, referente aos ensaios foram realizados com 3 mol/L. Primeiramente, na velocidade de varredura de 5 mV/s, nota-se que ocorre a diminuição da densidade e corrente da amostra 7 para a amostra 8. Nas velocidades de varredura de 2 mV/s, observa-se o aumento da densidade de carga da amostra 7 para a amostra 8, e na velocidade de varredura onde tem-se uma condição limite, caracterizada por: aumento abrupto da densidade de carga da amostra 2 para a amostra 3, seguido com a diminuição da densidade de carga para as demais amostras (condição limite).



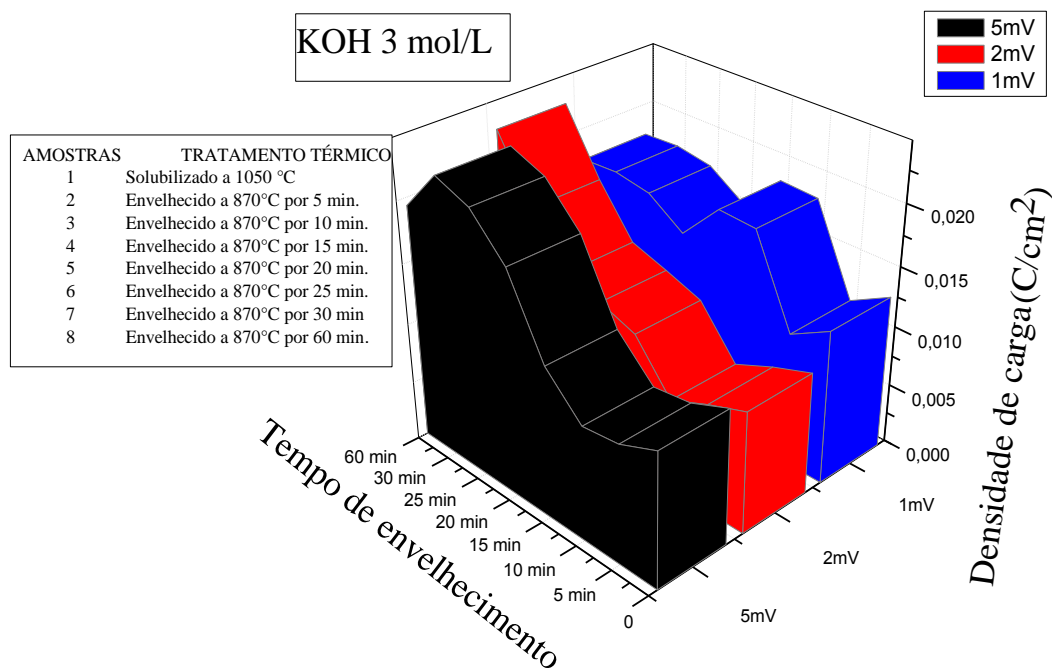


Figura 5. 43: Efeito da velocidade de varredura sobre o perfil de densidade de carga das amostras analisadas, concentração de KOH utilizada 3 mol/L.

Fonte: O autor (2017).

A figura 5.44 faz um resumo de todas as condições de velocidade de varredura realizadas no presente trabalho, separadas por blocos caracterizados por cores, as velocidades de varredura analisadas e dentro de cada bloco são mostradas as variações de concentração. Nota-se, como regra geral, que ocorre o aumento da densidade de carga com a diminuição da velocidade de varredura. Estão indicadas ainda nesta figura, as modificações tanto das diferenças no perfil de densidade de carga obtido, quanto das condições otimizadas e das condições limite.

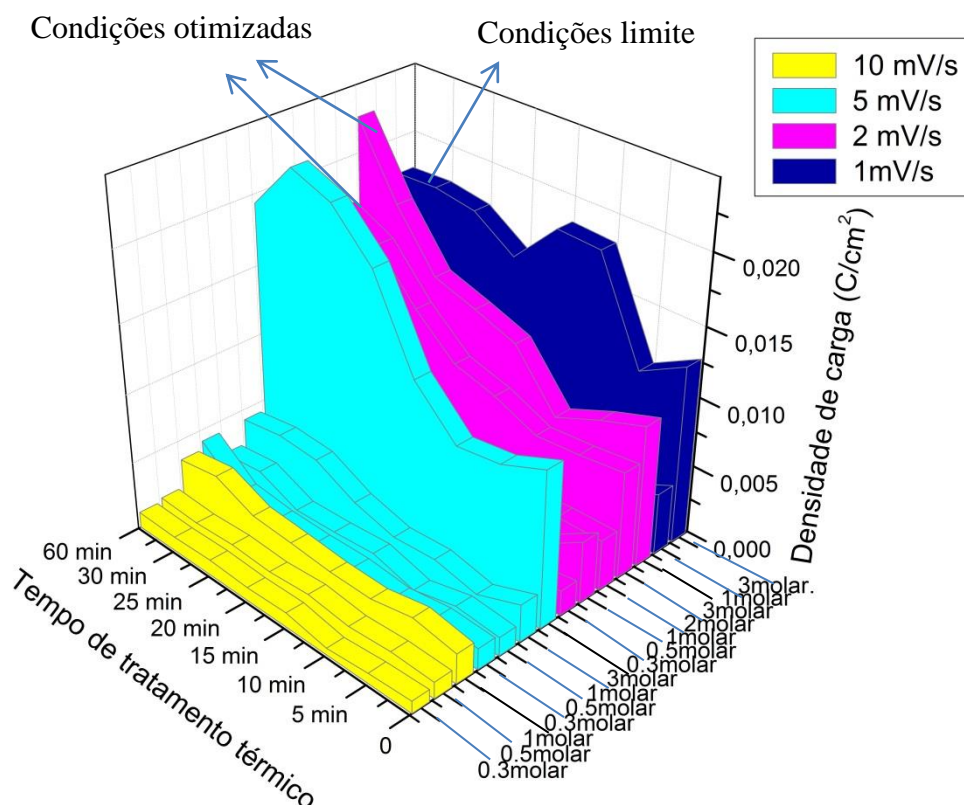


Figura 5. 44: Efeito da velocidade de varredura sobre o perfil de densidade de carga para todas as condições de concentração do eletrólito utilizadas. Estão separadas em blocos por cores, as diferentes velocidades de varreduras analisadas e dentro de cada bloco estão as variações na concentração.

Fonte: O autor (2017).

Nestas duas ultimas seções foram analisadas as mudanças no perfil de densidade de carga sob variações dos parâmetros de controle: concentração e velocidade de varredura. Estes estudos permitiram a obtenção das condições de ensaio ótimas, que são aquelas em que amostras com menores teores de fases deletérias podem ser diferenciadas por meio do parâmetro de análise densidade de carga. Porém, a condição que permitiu a detecção do menor teor de fase sigma (3 mol/L e 1 mV/s) mostrou-se também ser uma condição limite, o que será discutido em maior detalhes na próxima seção.

#### 5.2.8. Condições limite de velocidade de varredura

Com base no que foi apresentado, com o emprego de concentrações mais elevadas de eletrólito (KOH) obtém-se um aumento de densidade de corrente de pico, e, portanto, na densidade de carga, conforme foi apresentado e discutido na tabela 5. 3 e na

figura 5.30. No entanto, há uma condição limite para concentração e velocidade de varredura na qual o parâmetro densidade de carga para de aumentar, mesmo que obtenha-se o aumento na densidade de corrente, esta condição foi apresentada na figura 5.35 que compreende a 3 mol/L de KOH e 1 mV/s .

A figura 5.45 a) mostra a densidade de corrente de pico referente à condição limite, onde observa-se que ocorre o aumento de  $J_p$  com o aumento do tempo de tratamento térmico. Conforme já discutido e novamente aqui apresentado na figura 5.45 b) que mostra o perfil de densidade carga para obtido desta condição, onde é possível notar que ocorre um expressivo aumento na densidade de carga entre as amostras envelhecidas por 5 e 10 minutos (0 para 0,2% de fases intermetálicas sigma e chi).

No entanto, a partir de 10 minutos ocorre a formação de um patamar, onde a densidade de carga se mantém constante. A explicação para este fato é que o parâmetro densidade de carga é definido pela área do voltamograma dividido pela velocidade de varredura. A medida que se aumenta a concentração, obtém-se uma melhor definição do pico, que é caracterizada pelo estreitamento do mesmo em torno da densidade de corrente de pico ( $J_p$ ), gerando uma compensação de área, onde ocorre o aumento de  $J_p$  sem aumentar a área. Quanto maior o valor de  $J_p$ , mais estreito o pico tende a se tornar. Sendo assim, mesmo que valores elevados de densidade de corrente sejam observados, não ocorre o aumento dos valores de densidade de carga, devido a este efeito de compensação da área, o que constitui uma limitação da técnica.

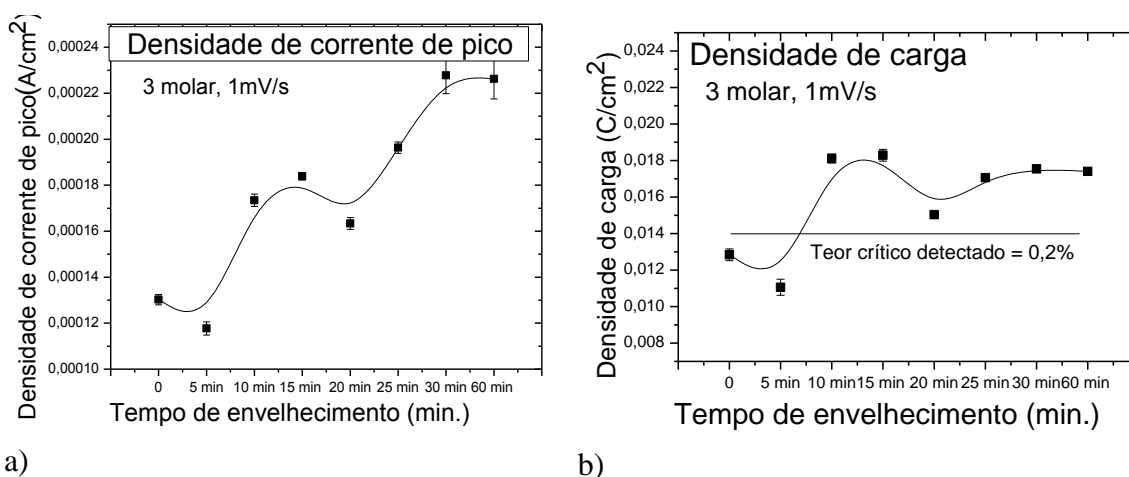
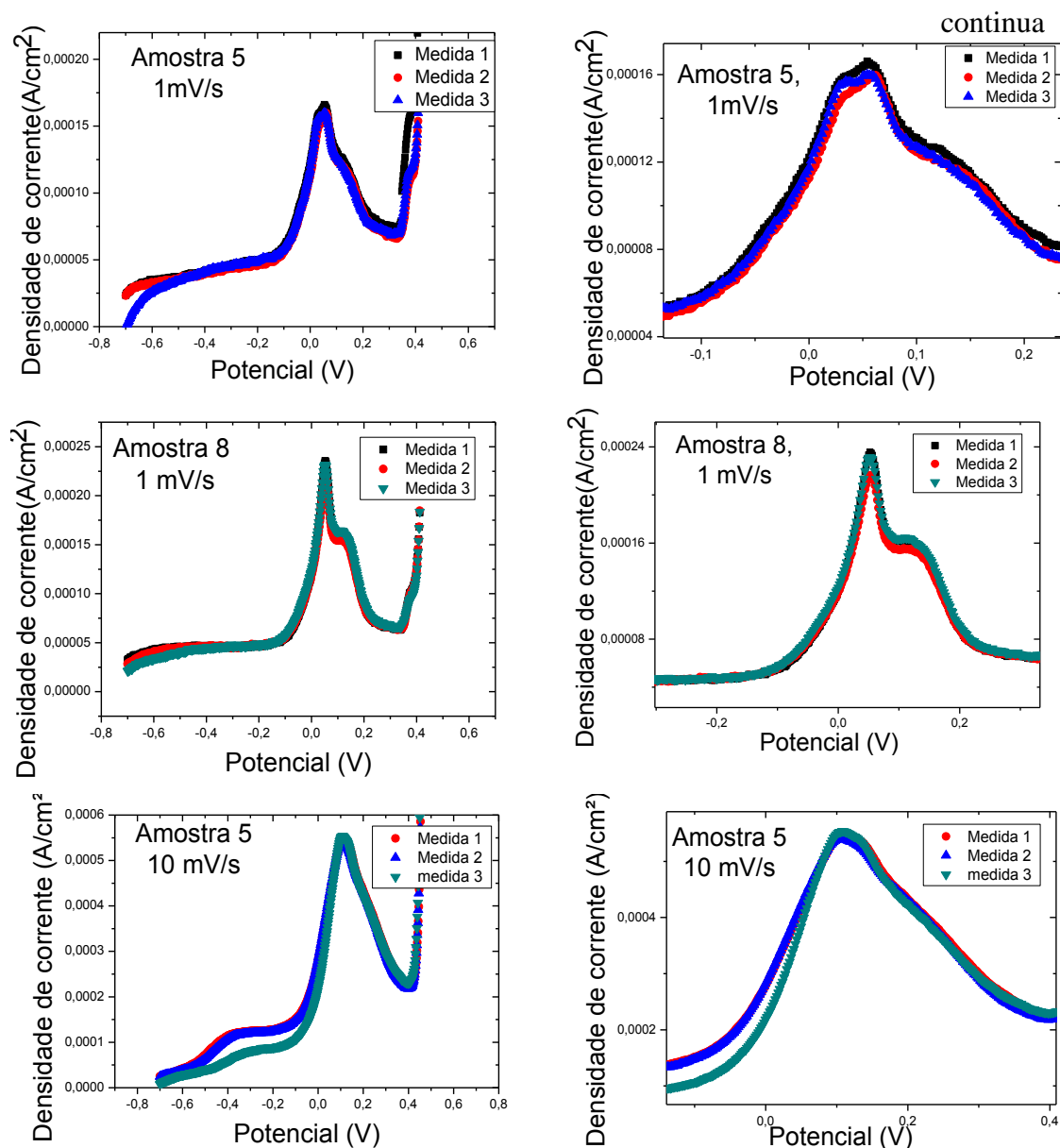


Figura 5. 45: a) densidade de corrente de pico referente as condição limite de velocidade de varredura, b) perfil de densidade de carga para a condição limite (3 mol/L e 1mV/s).

Fonte: O autor (2017).

Já a melhor definição dos picos de corrente e deconvolução dos mesmos, observada em concentrações mais elevadas, também está relacionada à velocidade de

varredura. Em taxas de varredura mais elevadas, tais como 5 mV/s e 10 mV/s, esses picos, embora que ainda sejam observados, não são bem definidos, como é observado para velocidades de varreduras mais lentas tais como 1 e 2 mV/s. A figura 5.46 mostra esse comportamento para as amostras 5 e 8. Os voltamogramas foram obtidos na concentração de 3 mol/L de KOH e nas velocidades de varreduras de 1 e 10 mV/s, e nota-se com nitidez a diminuição da definição dos picos.



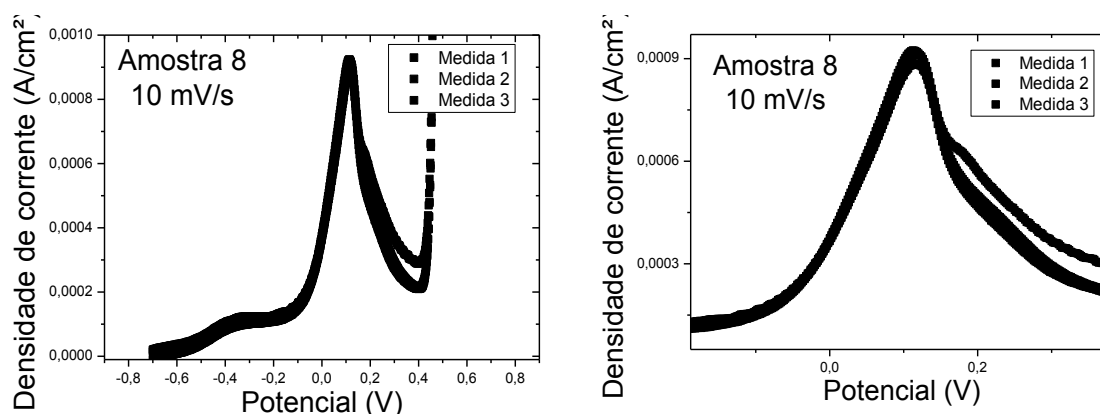


Figura 5. 46: Voltamogramas do aço UNS S 31803 envelhecido isotermicamente a 870°C em diferentes velocidades de varredura e mesma concentração do eletrólito 3 mol/L KOH. A esquerda é apresentado voltamograma completo, a direita é apresentado o aumento da região onde foram observados os picos de potencial.

Fonte: O autor (2017).

A melhor definição dos picos de potenciais em velocidades de varredura mais lentas pode ser atribuída ao fato de que pode estar ocorrendo à formação de complexos dos elementos químicos presentes nas fases intermetálicas, uma vez que em velocidades de varreduras mais lentas, há mais tempo para a ocorrência de reações específicas, de modo que se obtém uma melhor definição do pico, o que não ocorre para velocidades de varreduras maiores, além do fato já mencionado que em velocidades de varreduras mais lentas pode estar ocorrendo a difusão radial (72,73).

Desta forma, conclui-se que velocidades de varreduras mais lentas, tais como 1 mV/s em concentrações tais como 3 mol/L são eficazes para a detecção de teores baixíssimos de fases deletérias (0,2% em área). No entanto não permitem a distinção de valores maiores de densidade de carga atribuídos a maiores frações superficiais de fase sigma e chi. E para maiores velocidades de varreduras (5 e 10 m/s) não foi possível distinguir com boa definição a presença dos picos referentes aos elementos químicos das fases intermetálicas.

### 5.2.9. Análise da superfície do material após a realização do ensaio de voltametria linear

A análise da superfície do material após a realização do ensaio de voltametria linear, por microscopia óptica, permitiu identificar quais fases apresentaram reatividade após a realização das voltametrias. Em concentrações mais baixas do eletrólito, tais como 0,3, 0,5, 0,7 e 1 mol/L, não foi possível observar nenhum sinal na superfície após a realização das análises. A superfície examinada após o ensaio empregando a

concentração de 3 mol/L de KOH na velocidade de varredura de 2 mV/s e 1mV/s é mostrada na figura 5.47.

É possível observar, conforme indicado pelos círculos azuis nas figuras 5.47 a) e 5.47 b), a exata definição da área durante a realização do ensaio. Com base na barra de escala mostrada na figura 5.47 a), o raio do círculo definido pela área deve ter aproximadamente 400  $\mu\text{m}$  o que resultaria em uma área de 0,005  $\text{cm}^2$ , um valor muito próximo do medido e utilizado para os cálculos da densidade de corrente; 0,0054  $\text{cm}^2$ , confirmando a precisão das medidas obtidas neste trabalho.

A superfície da amostra tratada por 30 minutos após a realização do ensaio de voltametria com a concentração de 3 mol/L e 1 mV/s, apresentada na figura 5.50 e mostra que com a diminuição da velocidade de varredura ocorreu o aumento do ataque na microestrutura do material, o que era esperado pois diminuindo a velocidade de varredura mais tempo é disponibilizado para ocorrência da reação de oxidação do cromo e molibdênio, sendo o tempo de ataque também um parâmetro utilizado para controlar a intensidade do ataque eletrolítico para revelar a microestrutura (77, 79).

Com o aumento do tempo de tratamento térmico foi possível verificar, que o ataque ocorreu preferencialmente nas fases ricas em cromo e molibdênio, sendo elas; chi, sigma e ferrita, e ranhuras da lixa, conforme pode ser observado em destaque na figura 5.47 c) em que pode ser observada as lamelas de ferritas em tonalidade clara e as fases sigma e chi em tonalidades mais escuras, não sendo possível a distinção destas.

Estes fatos denotam a importância da utilização de um eletrodo de trabalho de dimensões reduzidas para o desenvolvimento da metodologia em estudo; concentrações mais elevadas do eletrólito e velocidades de varredura mais lentas fornecem as melhores condições para a detecção dos menores teores de fases deletérias. No entanto, estas condições causam um maior ataque a microestrutura, de modo que a realização do ensaio com um eletrodo de trabalho convencional (1  $\text{cm}^2$ ) poderia ser considerado como destrutivo, uma vez que poderia causar modificações consideráveis na microestrutura, levando a inviabilização da utilização do componente após a realização do ensaio.



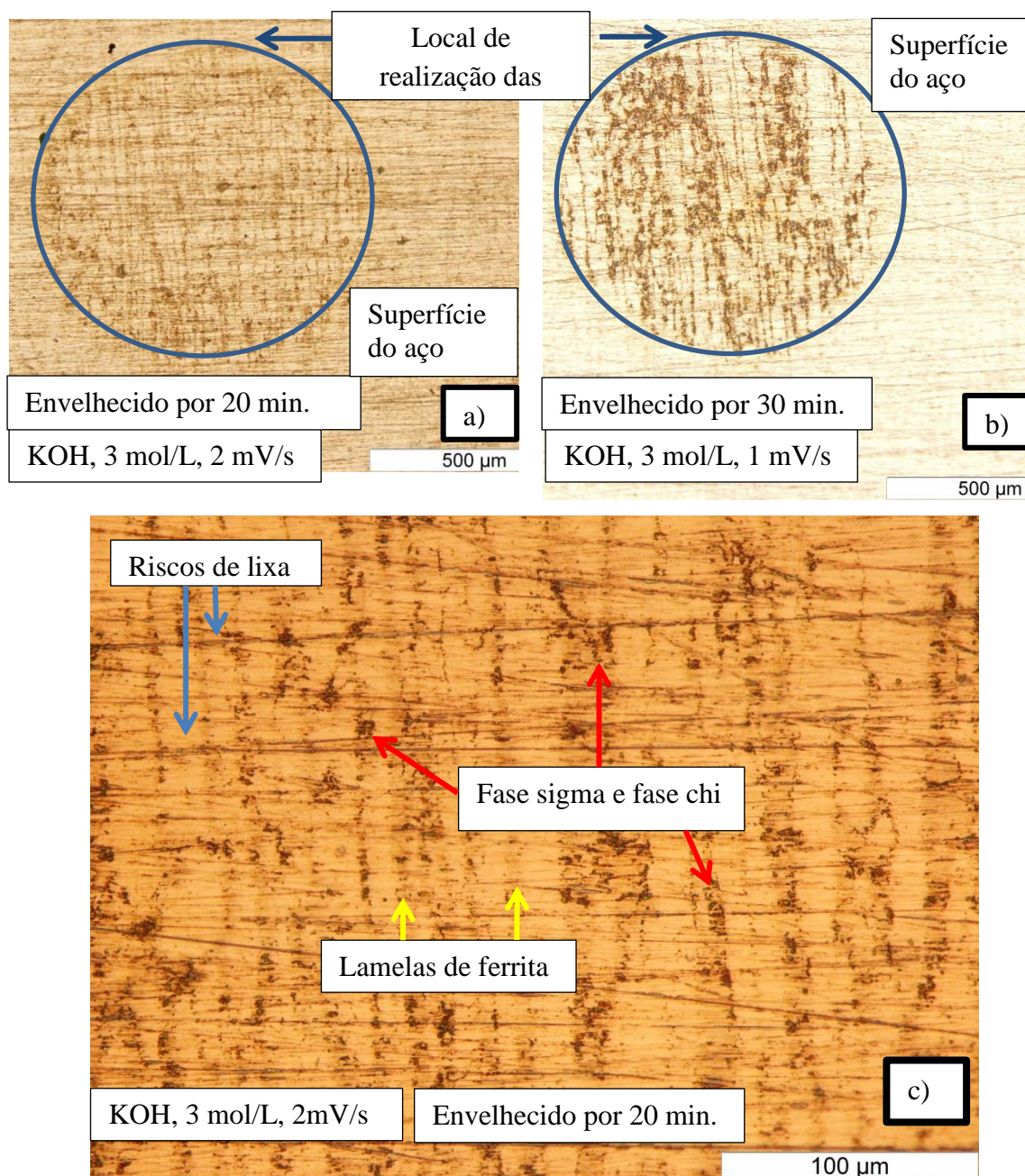


Figura 5. 47: Superfície dos corpos de prova após a realização do ensaio de voltametria linear. a) em solução de KOH 3 mol/L, 2 mV/s, b) 3 mol/L, 1 mV/s e c) 3 mol/L, 2 mV/s (em maior aumento detalhando os ataques ocorridos) Análise por microscopia óptica.

Fonte: O autor (2017).

Estas análises reforçam a hipótese que os picos obtidos na voltametria são devido aos elementos presentes nestas fases e da possível combinação destes como o ferro sendo, portanto, possível relacionar a presença destas fases com os picos obtidos no ensaio de voltametria linear, conforme será discutido na próxima seção.

### 5.2.10. Correlação entre parâmetros eletroquímicos e microestruturais

Algumas considerações podem ser realizadas aqui sob o ponto de vista metalúrgico, levando em consideração as distribuições dos elementos de liga na estrutura dos aços inoxidáveis e as respectivas grandezas eletroquímicas obtidas.

Como para algumas condições de tratamento térmico foram obtidos três picos de densidade de corrente é de se esperar que mais de uma fase do aço rica em molibdênio e cromo esteja sendo atacada, pois o mecanismo de ataque do reagente KOH sobre as fases dos aços inoxidáveis baseia-se na formação de óxidos hidratados sobre fases ricas nestes elementos químicos (9,77).

Em ordem crescente do teor de cromo e molibdênio das fases que podem estar presentes para a faixa de temperatura de tratamento térmico e composição química do aço UNS S 31803 estão: a austenita, fase original da estrutura duplex, cujo principal elemento estabilizador é o níquel, a ferrita, que é uma fase original do aço duplex e que possui como elementos estabilizadores o cromo e o molibdênio; a fase sigma, de comum ocorrência e cuja precipitação foi facilitada devido ao emprego da temperatura de tratamento térmico; e a fase chi a qual é uma fase metaestável para o aço inoxidável duplex, cuja precipitação é incipiente a formação de fase sigma seguida de posterior transformação na mesma (48).

Serão levados em consideração para discussões aqui os voltamogramas mostrados na figura 5.32, 5.33 e 5.34, que se referem às condições de ensaio de 2mV/s e 3 mol/L de KOH. As densidades de corrente de pico ( $J_p$ ) para os picos de corrente observados nos potenciais de 0,045, 0,07 e 0,15 V são apresentados na figura 5.48.

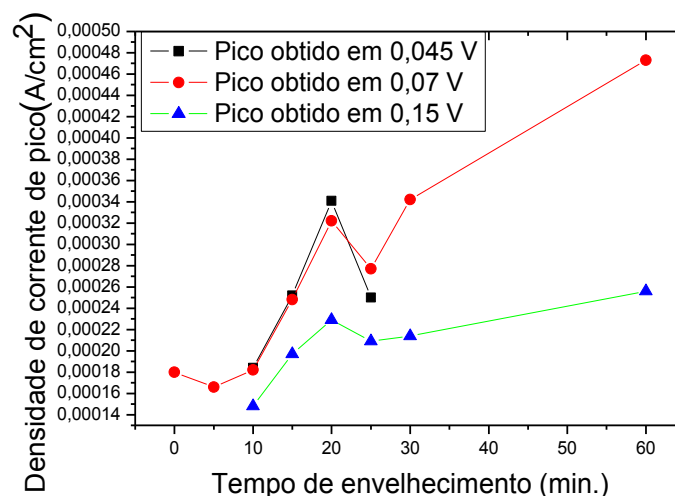


Figura 5. 48: Densidade de corrente de pico para os picos de potencial observados em 0,045, 0,07 e 0,15V, medidas realizadas com KOH 3 mol/L, 2 mV/s.

Fonte: O autor (2017).



Conforme observado o primeiro pico medido em 0,045V foi um fenômeno temporário que teve sua iminência e desaparecimento para os tempos de envelhecimento entre 10 e 30 minutos respectivamente. Além disso, este pico inicialmente apresentou uma maior densidade de corrente em relação ao pico em 0,07 V e com o decorrer do tempo de tratamento térmico foi observada a diminuição da densidade de corrente até o completo desaparecimento em 30 minutos de envelhecimento. Os valores de densidade de corrente de pico ( $J_p$ ), apresentados na tabela 5.4 confirmam isso, foram obtidos para as amostras 3, 4, 5 e 6 os respectivos valores para  $J_p$ :  $1,84 \times 10^{-4}$ ,  $2,52 \times 10^{-4}$ ,  $3,41 \times 10^{-4}$  e  $2,50 \times 10^{-4}$  A/cm<sup>2</sup>. Estes são indicativos de que este pico está relacionado ao molibdênio presente na fase chi, pois esta fase além de ser metaestável posteriormente se transforma em sigma através da segregação do molibdênio e cromo (31). Isto também explicaria a diminuição da densidade de corrente de pico com o aumento do tempo de tratamento térmico.

Outra hipótese, dentro do ponto de vista eletroquímico, é que com o aumento da densidade de corrente do pico em 0,07V, possa estar ocorrendo o encobrimento do pico em 0,045V uma vez que os dois picos são observados em um potencial muito próximo. Esta hipótese, no entanto, é menos provável, visto que o percentual de aumento da densidade de corrente (para o pico em 0,07V) da amostra 6 para a amostra 7, (que corresponde a transição onde o pico de corrente em 0,045V deixa de ser observado) é de aproximadamente 23%, não sendo, portanto, um valor muito acima da condição para a qual o pico ainda foi observado.

O pico em 0,07 V manteve-se em todas as distribuições de fases obtidas pelo tratamento térmico efetuado. Também foi observado o aumento do parâmetro  $J_p$  com o acréscimo do teor de fases deletérias, sendo obtidos para as amostras 3,4,5,6,7 e 8 os respectivos valores de  $J_p$ :  $1,82 \times 10^{-4}$ ,  $2,48 \times 10^{-4}$ ,  $3,22 \times 10^{-4}$ ,  $2,77 \times 10^{-4}$ ,  $3,42 \times 10^{-4}$ ,  $4,73 \times 10^{-4}$  A/cm<sup>2</sup>.

Além desta tendência de aumento nos valores de  $J_p$ , observou-se uma melhor definição deste pico com o aumento do tempo de tratamento térmico. Estas observações, levam a acreditar que este pico está relacionado ao cromo, presente na estrutura tanto da ferrita quanto das fases sigma e chi, o que explicaria a presença deste nas amostras sem fases deletérias (amostras 1 e 2), e a sua melhor definição obtida nas amostras envelhecidas, onde ocorreu a precipitação deste elemento químico, gerando uma condição favorável a oxidação e levando a uma melhor definição do pico.

Quanto ao pico em 0,15V, não foi possível afirmar ao certo a causa de sua ocorrência. Acredita-se que este pode estar relacionado à junção dos elementos cromo e molibdênio presentes na fase sigma, visto que este foi observado concomitantemente com formação de intermetálicos na estrutura do material e mostrou-se presente em todos os tempos de tratamento térmico posteriores (amostras 3,4,5,6,7 e 8). Os valores de  $J_p$  obtidos para as amostras 3,4,5,6,7 e 8 são respectivamente:  $1,48 \times 10^{-4}$ ,  $1,97 \times 10^{-4}$ ,  $2,29 \times 10^{-4}$ ,  $2,09 \times 10^{-4}$ ,  $2,14 \times 10^{-4}$ ,  $2,56 \times 10^{-4}$  A/cm<sup>2</sup>, foram observados nestes valores um tendência de aumento, que não foi obedecida para as amostras 6 e 7.

Com intuito de verificar se a presença do pico observado em 0,15V está relacionada à presença dos elementos formadores de fase sigma, deconvoluções foram realizadas para este pico e a densidade de carga equivalente foi calculada, as deconvoluções são mostradas no Apêndice C. A figura 5.49 mostra esses resultados onde com exceção da amostra 7 (30 minutos de envelhecimento), foi observado o aumento da densidade de carga para as demais amostras, indicando que este pico pode estar relacionado a elementos presentes na fase sigma .

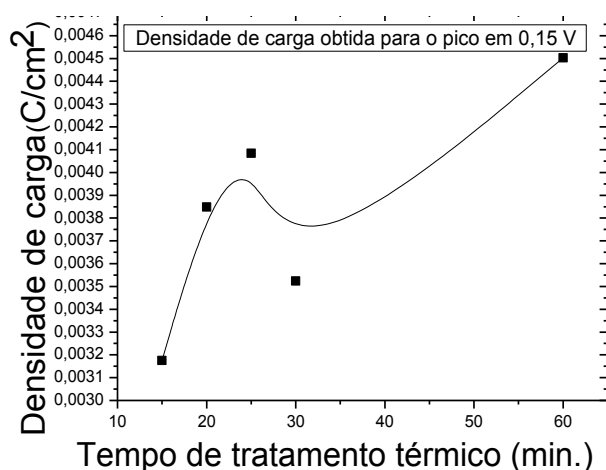


Figura 5. 49: Perfil de densidade de carga para o pico obtido em 0,15V para medidas realizadas em solução de 3 mol/L KOH e 2mV/s.

Fonte: O autor (2017).

Estas discontinuidades observadas tanto nos valores de  $J_p$ , e na densidade de carga podem estar relacionadas aos diferentes mecanismos de precipitação sejam eles: da decomposição eutetóide ( $\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$ ); da transformação de chi em sigma; da precipitação descontínua a partir da ferrita ( $\alpha \rightarrow \sigma + \alpha_2$ ) e nucleação e crescimento a partir da austenita. Além destes, existe ainda a possibilidade deste pico estar associado à presença do níquel da austenita secundária.

Outra correlação diz respeito à relação entre o teor de fases deletérias e o percentual em peso dos elementos cromo e molibdênio na ferrita (figura 5.10), estes resultados em função do percentual de fases deletérias são apresentados na figura 5.50.

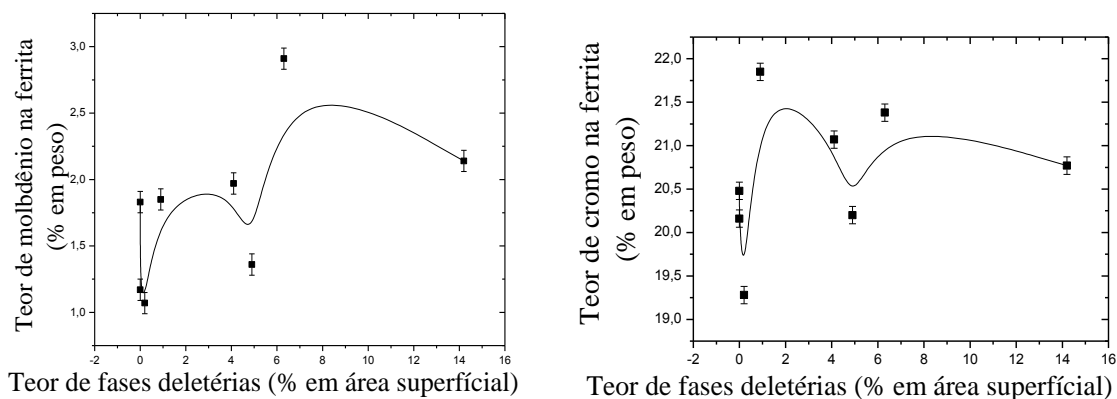


Figura 5. 50: Variação dos elementos cromo e molibdênio na ferrita em função do teor de fases deletérias precipitadas no aço UNSS 31803 envelhecido isotermicamente a 870°C.

Fonte: O autor (2017).

A análise desses comportamentos mostra que antes de iniciar a precipitação de fase sigma ocorre o empobrecimento da ferrita nos elementos cromo e molibdênio complementando informações da literatura que afirmam existir um tempo de incubação no qual ocorre o reequilíbrio entre as frações de ferrita e austenita e que somente após o reequilíbrio deve começar a precipitação de fase sigma (34). Além disso, após iniciar a precipitação o teor de molibdênio permanece constante em até aproximadamente 4,1% de fases precipitadas, quando o percentual de fases deletérias atinge um valor de 4,9 % (25 minutos de envelhecimento) um decréscimo na quantidade de tanto molibdênio como de cromo é detectada, o que indica que neste tempo de tratamento térmico é possível que ocorra uma transição nos mecanismos de precipitação, que pode estar relacionado com modificações no expoente das equações de J-K-M-A<sup>3</sup> linearizada (48).

Estes aspectos metalúrgicos se refletem em parâmetros obtidos no ensaio de voltametria linear, tal como a densidade de carga conforme apresentado na figura 5.51 que mostra a densidade de carga calculada para os voltamogramas obtidos em KOH 3

<sup>3</sup> A equação de Kolgomorov-Johnson-Melh-Avrami (K-J-M-A) ou equação de Avrami modificada é uma equação utilizada no estudo da cinética da precipitação de fase sigma e permite prever a fração de fase sigma obtida como função do tempo e da temperatura de tratamento térmico empregada. O expoente “n” dessa equação, na forma linearizada é relacionado com transições nos mecanismos de precipitação de fase sigma (48,50).

mol/L e 2 mV/s, como função do teor de fases deletérias precipitadas, onde foi observada a diminuição da densidade de carga obtida em um tempo de envelhecimento incipiente à precipitação de fases deletérias, esta diminuição possivelmente é relacionada à diminuição da quantidade de ferrita e do empobrecimento da mesma em cromo e molibdênio conforme apresentado na figura 5.49. Outro ponto observado foi o aumento percentual na densidade de carga de 8 % obtido entre amostras com teores de 4,1 e 4,9% de fase sigma e fase chi, enquanto que o aumento percentual na densidade de carga obtida entre as amostras com teores de fases sigma e chi de 0,2 e 0,9 % foi de 43%, mostrando que a variação na densidade de carga esta intimamente relacionada aos fatores metalúrgicos de transformação de fases.

A obtenção de um aumento percentual na densidade de carga de 43% para amostras com fases deletérias de 0,2 e 0,9% mostra a eficiência do método de ensaio para a finalidade para o qual foi proposto. Entretanto detalhes pontuais sobre a origem da corrente obtida em relação às fases do material somente pode ser obtidas por meio de técnicas pontuais de análise tal como a técnica de eletrodo vibratório de varredura (*Scanning Vibrating Electrode Technique SVET*) (92).

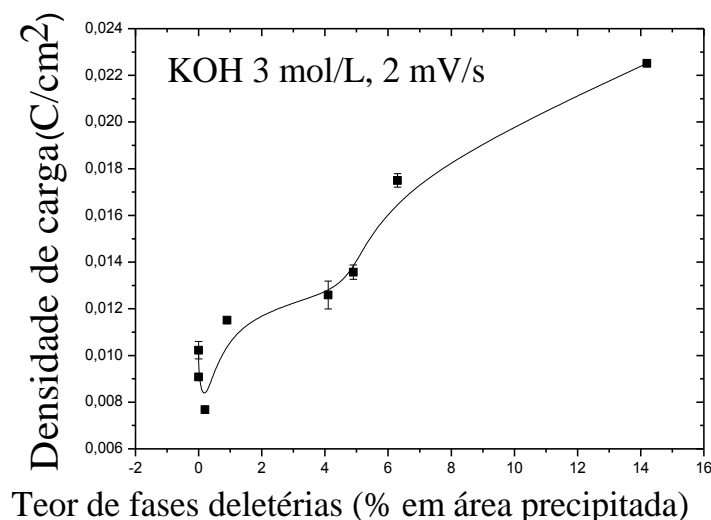


Figura 5. 51: Densidade de carga obtida pelo ensaio de voltametria linear em função do teor de fases deletérias precipitadas no aço UNSS 31803 envelhecido isotermicamente a 870°C.

Fonte: O autor (2017).

Os fatos apresentados nesta seção, levaram em consideração os aspectos metalúrgicos (percentual de fases deletérias) e as possíveis relações com os parâmetros eletroquímicos de caracterização. Na próxima seção, aspectos eletroquímicos levando em consideração a estabilidade dos óxidos formados pelos elementos cromo e molibdênio em soluções de hidróxidos serão discutidos.

### 5.2.11. Possíveis mecanismos eletroquímicos de formação dos picos de oxidação

Do ponto de vista eletroquímico, considerar-se-á a hipótese que somente o cromo e o molibdênio estejam atuando no sentido de dar uma contribuição efetiva para o pico observado, uma vez que a metodologia baseia-se no fato de que durante o ataque eletrolítico em soluções de hidróxidos deve ocorrer a dissolução dos elementos químicos presentes nas fases reveladas (77), que são fases ricas em cromo e molibdênio, com o cromo devido a sua maior concentração deve desempenhar um papel fundamental.

Neste contexto as duas formas estáveis do cromo são o cromo III e o cromo VI, estas duas espécies podem ser oxidadas ou reduzidas uma na outra, sendo o cromo III uma molécula octaédrica hidrolisável, este cromo é rodeado por outras 6 moléculas de água ou hidróxidos de acordo com o pH do meio (93). Desta forma, o diagrama de Pourbaix indica as espécies que podem estar sendo oxidadas em relação ao pH e a faixa de potencial aplicado. O diagrama de Pourbaix do cromo é mostrado na figura 5.52 onde é possível observar que o cromo em solução aquosa pode formar diferentes tipos de hidróxidos dependendo do pH do meio.

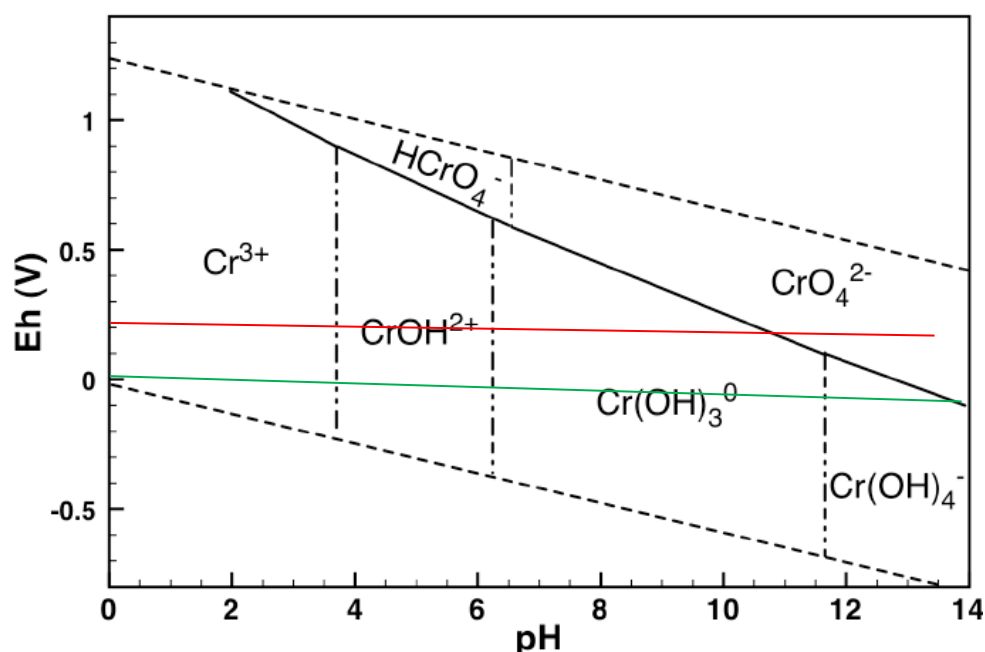


Figura 5. 52: Diagrama de Pourbaix do cromo.

Fonte: adaptado de: LANDROT, G. **Kinetics and mechanisms of chromium (III) oxidation and Precipitation on manganese oxides, in real-time and at the Molecular level**. Tese de doutorado. (doutorado em ciências do solo), Universidade de Delaware, 2010.

O comportamento do elemento na liga formando um óxido deste elemento pode ser relacionado com os potenciais de início da formação de pico, parâmetro este que deve variar caso o pH da solução seja variado e recaia sobre diferentes regiões do diagrama de Pourbaix.

A variação do potencial de pico em função da concentração do eletrólito para a amostra 1 (solubilizada) pode ser visualizada pelos voltamogramas apresentados na figura 5.53 e indica que ocorre um deslocamento do potencial de pico para potenciais mais negativos com o aumento da concentração, por motivos já discutidos na seção 5.2.3. Esta variação ocorre de maneira mais perceptível entre as concentrações de 1 e 2 mol/L. Para as concentrações de 0,3, 0,5, e 1 mol/L a variação de potencial de pico foi pequena, do mesmo modo que a variação entre os potenciais de pico de 2 mol/L e 3 mol/L.

Além disso, o potencial de início de pico, indicado na figura 5.54 pelos potenciais de -0,21 V e para as concentrações de 2 e 3 mol/L (pHs: 14,11 e 14,45) e -0,024V para as concentrações de 0,3 e 0,5 mol/L (pHs: 13,35 e 13,44), mostra que há uma variação no potencial de formação do pico que pode estar associada a oxidação de diferentes espécies devido a modificações na concentração do eletrólito (pH da solução).

A medida do potencial no diagrama de Pourbaix é realizada em relação ao eletrodo de referência de hidrogênio, logo para fins de análise dos potenciais de pico obtidos para comparação com o diagrama apresentado na figura 5.53 é necessário realizar a conversão de escalas do eletrodo de calomelano para o eletrodo de hidrogênio. Esta conversão é feita de acordo com a equação 17.

$$E^0(\text{Hidrogênio}) = E^0(\text{calomelano}) + 0,241 \quad (17)$$

Levando em consideração as variações do potencial de pico,  $E_p$ , entre as concentrações de 1 mol/L (pH = 13,50) e 2 mol/L (pH= 14,11) e transformando o potencial de pico da escala do eletrodo de referência de calomelano para a escala do eletrodo de referência de hidrogênio, obtém-se para o potencial de pico 0,411V para a concentração de 1 mol/L e 0,321 V para a concentração de 2 mol/L.

No que diz respeito aos potenciais de início de formação de pico obtém-se em relação ao eletrodo de referência de hidrogênio o início de formação do pico em 0,031V para as concentrações de 2 e 3 mol/L e 0,21V para as concentrações de 0,3 e 0,5 mol/L.

As regiões do diagrama de Pourbaix que compreendem ao potencial de início de pico e o pH estão indicadas no diagrama da figura 5.52, pela linha vermelha para as concentrações de 0,3 e 0,5 mol/L e pela linha verde para as concentrações de 2 e 3 mol/L. É possível observar que as condições recaem em campos diferentes do diagrama indicando que pode haver a formação de diferentes espécies com a variação de concentração.

Para as condições de 0,3 e 0,5 mol/L o potencial de início de pico recai na região do diagrama onde predomina a transformação:  $Cr \rightarrow CrO_4^{2-}$ , bem como o potencial de pico, que também recai nessa região. Para as concentrações de 2 e 3 mol/L o potencial de formação de pico recai sobre a linha de separação das regiões  $Cr \rightarrow Cr(OH)_4^{1-}$  e  $Cr \rightarrow CrO_4^{2-}$  e o potencial de pico, recai na região do diagrama em que predomina exclusivamente a reação  $Cr \rightarrow CrO_4^{2-}$ , que de acordo com esta análise, levaria a existência de dois estados de oxidação diferentes para o cromo nesta condição, o que também explicaria a ocorrência de mais picos nestas concentrações (2 e 3 mol/L) para maiores tempos de tratamento térmico.

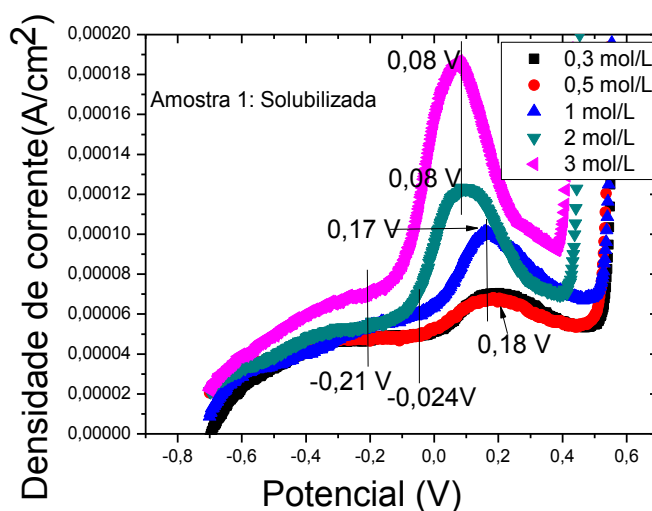


Figura 5. 53: Sobreposição dos voltamogramas obtidos em diferentes concentrações do eletrólito para a mesma amostra e mesma velocidade de varredura.

Fonte: O autor (2017).

Em relação ao molibdênio, que está presente em menor quantidade na estrutura dos aços inoxidáveis duplex, a figura 5.54 mostra o comportamento deste elemento em condições de polarização anódica em solução de KOH duas concentrações distintas, medido em relação ao eletrodo de referência de óxido de mercúrio (94,95).

Estas curvas apresentam pico em diferentes regiões de potencial que indicam diferentes estados de oxidação dos íons molibdatos. É de interesse notar a parte curva indicada pelo pico observado em (A) em 0,15V e em (B) 0,6 V cuja conversão para a escala do eletrodo de calomelano saturado de acordo com a equação 18 fornece os valores de 0,074 V e 0,53 V, respectivamente. Estes picos referem-se inicialmente em (A) a dissolução do molibdênio em  $\text{MoO}_4^{2-}$  e em (B) à formação do  $\text{MoO}_2$ , sendo este processo favorecido pelo aumento da concentração de KOH.

$$E^0(\text{calomelano}) = E^0(\text{HgO}) - 0,076 \quad (18)$$

Estes picos (0,074 e 0,53V) estão em uma região de potencial muito próxima àquela em foram observada em 3 mol/L de KOH e 2mV/s para as amostras envelhecidas do aço UNS S 31803, indicando que o papel do molibdênio poder ser dado pela dissolução em potenciais menos positivos seguido de formação de compostos em potenciais mais positivos.

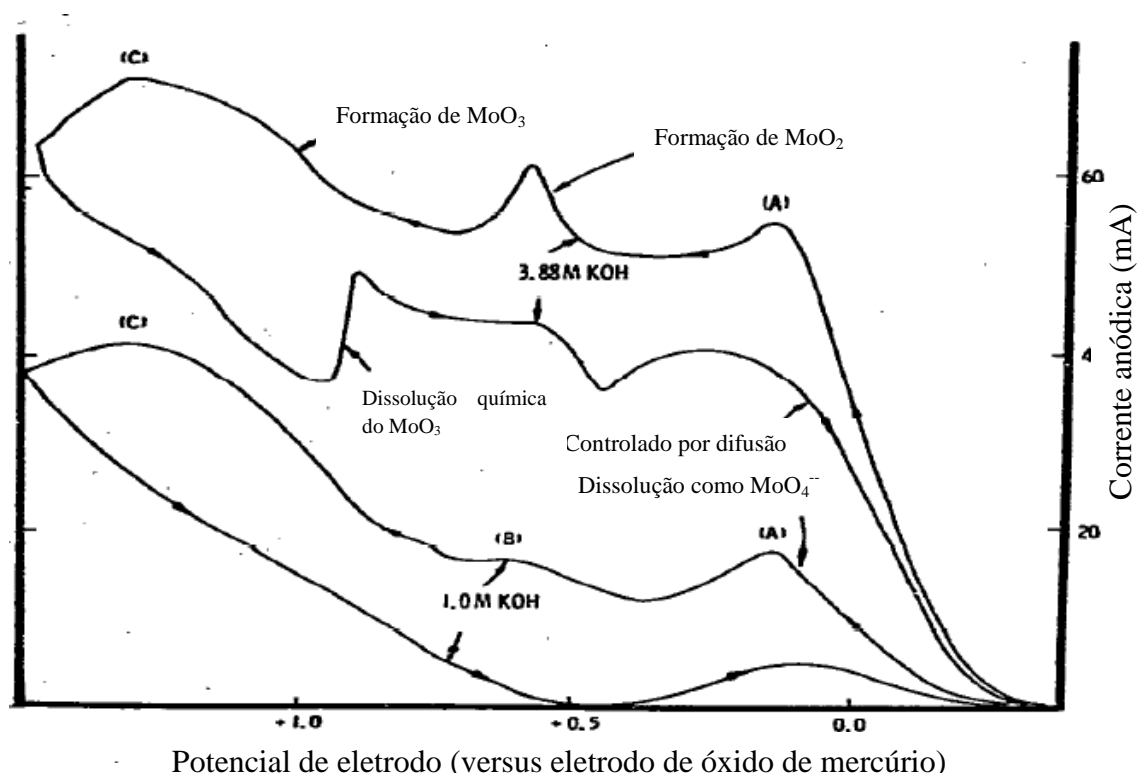


Figura 5. 54: Comportamento anódico do molibdênio em solução de NaOH em 1,0 mol e 3,88 mol de KOH, taxa de varredura  $0,05 \text{ V}^{-1}$  e área do eletrodo de  $0,045 \text{ cm}^2$ .

Fonte: Adaptado de: HULL, N.M. The anodic oxidation of molybdenum in hydroxide ion solutions. *Electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*. Preliminary note, v.30, 1971.



Esses aspectos confrontados aqui por meio dos resultados obtidos e de análises para o cromo e o molibdênio puro, mostram que é possível estabelecer uma relação direta entre a eletroquímica destes elementos (puros) e em solução sólida como é o estado em que estes se apresentam no aço UNS S31803.

#### **5.2.12. Efeitos de anisotropia nos resultados obtidos pela técnica de voltametria linear.**

O intuito dos estudos aqui realizados é a futura aplicação desta metodologia de análise para a determinação de níveis críticos de fases deletérias em juntas soldadas de aços inoxidáveis, como o material em estudo é laminado, efeitos de anisotropia devem ser investigados, uma vez que a estrutura duplex é composta por lamelas orientadas resultantes do processo de laminação o qual o material é submetido (96). Frente a isso cabe ressaltar que a técnica de voltametria é uma técnica superficial de análise, e a quantidade de fases intermetálicas é dependente seção em que é medida, sendo que maiores valores são encontrados na direção de laminação (46), e como observado nas figuras 5.11 há uma diferença na morfologia das fases deletérias com a seção em que são observadas no material.

Dentro deste contexto surge a necessidade de avaliar eletroquimicamente a resposta obtida em diferentes seções do material, para isto foram realizadas voltametrias em diferentes seções, conforme o esquema indicado pela figura 4.2. Estas análises foram realizadas na amostra 5 com a concentração de 3 mol/L de KOH e na velocidade de varredura de 1 mV/s, pois esta foi a condição capaz de distinguir as menores variações de fases deletérias. Estes voltamogramas são apresentados na figura 5.55 a), b) e c).

Observa-se que o perfil dos voltamogramas obtidos é o mesmo para todas as seções do material, no entanto uma maior dispersão nos resultados foi observada para a seção transversal, que talvez possa estar relacionada à maior dispersão das fases intermetálicas para essa seção.

O parâmetro de análise densidade de carga é mostrado na figura 5.55 d), onde é possível observar um maior desvio padrão para as amostras retiradas das seções longitudinal e transversal e também maiores valores da densidade de carga são encontrados para as direções longitudinal e transversal de modo que variações devem

ser levadas em consideração ao empregar a esta metodologia de ensaio. Nota-se também que ocorre a sobreposição das barras de erro para as direções longitudinal e transversal, não sendo possível, portanto, diferenciar, com precisão os valores dessas duas regiões. Porém no comportamento geral, o maior valor encontrado foi para a direção longitudinal, como era esperado, uma vez que maiores valores de fase sigma são reportados para essa direção, uma vez que a precipitação ocorre preferencialmente nos contornos de grão (3).

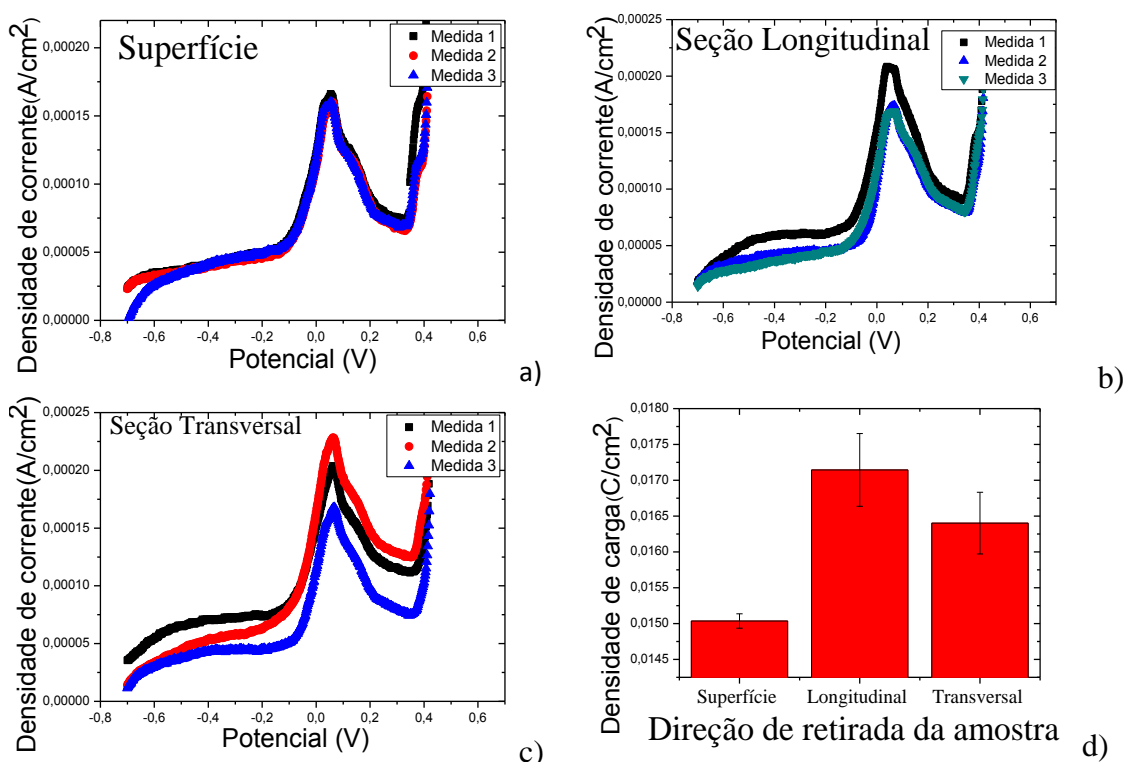


Figura 5. 55: a), b), c) -Voltamogramas obtidos para diferentes seções do aço inoxidável duplex UNS S31803 envelhecido isotermicamente a 870 °C por 20 minutos (amostra 5) em solução de KOH 3 mol/L e 1 mV/s. d) Densidade de carga referente aos voltamogramas obtidos em a), b) e c).

Fonte: O autor (2017).

O fato de diferentes valores de densidade de carga terem sido encontrados para as diferentes seções do material não deve ser interpretado como uma insuficiência da técnica, uma vez que mostra que a mesma possui a sensibilidade adequada para detectar pequenas variações microestruturais no aço.

Além disso, os teores críticos de fase sigma aceitos na literatura são determinados por meio da diminuição das propriedades mecânicas do material (tenacidade ao impacto, ou aumento da dureza e perda de ductilidade) (4,6) e

correlacionados com a fração de fase sigma obtida por metalografia, que também é uma técnica dependente da seção de retirada da amostra.

Algumas vezes a referida fração volumétrica é obtida por meio de estereologia quantitativa, que faz uma aproximação através da contagem de pontos que recaem sobre a fase em questão. Mesmo que a fração volumétrica seja determinada deste modo, eventuais desvios podem estar presentes, uma vez que este método de análise supõe que a estrutura das fases é homogênea, o que de fato não é verdade, sendo, portanto este método também dependente da seção de corte.

Dentro deste contexto, o mesmo desvio seria obtido tanto para a fração volumétrica obtida por estereologia quantitativa quanto para a técnica de voltametria linear, uma vez que a aproximação seria a mesma para ambas as técnicas: a homogeneidade da quantidade de fases na estrutura do material. Sendo assim, a técnica de voltametria assim como as técnicas de análise de superfície, apresenta a necessidade de especificar a seção de corte onde o ensaio é realizado.

#### **5.2.13. Efeito do tempo de solubilização nos resultados obtidos por voltametria linear**

Como observado e discutido nos resultados a metodologia de ensaio é sensível a quantidade de ferrita, desta forma, um fator a ser considerado é o tempo de solubilização, que altera a quantidade de fases e, portanto deve influenciar na resposta eletroquímica obtida, principalmente na medida inicial a ser realizada na amostra sem fase sigma (branco). Para verificar a influência do tempo de solubilização no ensaio de voltametria linear amostras do aço UNS S 318043 foram solubilizadas a 1100 °C em diferentes intervalos de tempos, sendo eles: 10, 20, 30 e 60 minutos.

Os voltamogramas representativos obtidos em solução de KOH 3 mol/L e 2 mV/s, obtidos para o aço UNS S 31803 em diferentes tempos de solubilização são apresentados na figura 5.56 a), as triplicadas são apresentadas no apêndice D. Estes voltamogramas apresentaram o mesmo perfil obtido para o aço UNS S 31803 solubilizado a 1050°C (amostra 1), exibindo um único pico em aproximadamente 0,07 V e mostram que ocorre o aumento da densidade de corrente de pico com o aumento do tempo de solubilização.

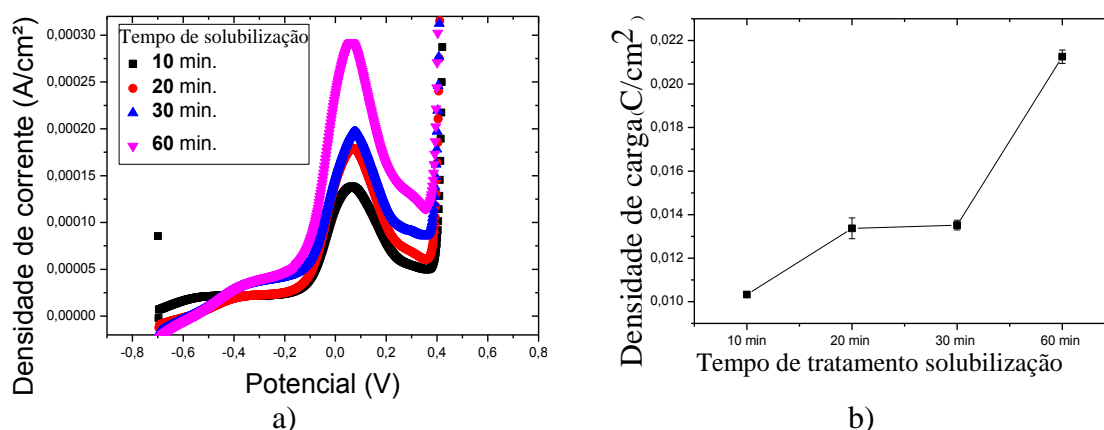


Figura 5. 56: Efeito do tempo de solubilização sobre as medidas de Voltametria Linear. a) Voltamogramas do aço UNS S 31803 solubilizado a 1100°C em diferentes tempos em solução de KOH 3 mol/L e 2mV/s. b) Variação do parâmetro densidade de carga com o tempo de solubilização do aço UNS S 31803

Fonte: O autor (2017).

A variação do parâmetro de análise densidade de carga é apresentada na figura 5.56 b), onde é possível observar o aumento deste com o aumento do tempo de solubilização, fato o qual, se deve a solubilização alterar as frações de ferrita e austenita e a composição química individual de cada uma dessas fases, além de gerar diferenças no tamanho de grão (48).

Estas análises atentam para a necessidade da utilização de uma amostra que represente a condição do material no estado como recebido, ou seja, um “branco” para que se possa fazer a comparação entre os valores obtidos para os parâmetros de análise eletroquímicos do branco em relação aos valores obtidos para o material com alterações microestruturais, no qual as análises serão realizadas.

Conforme foi visto e discutido, são fatores que podem influenciar na densidade de corrente de pico e consequentemente na densidade de carga: A rugosidade do material, a concentração do eletrólito, a taxa de varredura e fatores que possam alterar o balanço de fases (tempo e temperatura de solubilização), todos esses fatores serão incluídos nos parâmetros eletroquímicos obtidos para o branco, pois é conhecido na literatura que o tempo de solubilização pode influenciar diretamente nos mecanismos de precipitação e na morfologia da fase sigma podendo também, alterar o resultado obtido nos ensaios (48).

Além disso, estes resultados mostram a possibilidade de aplicação futura da metodologia de ensaio como uma ferramenta alternativa para a determinação do teor de

ferrita que consiste em um dos procedimentos necessários durante a fabricação de aços inoxidáveis (97).

## 6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

### 6.1. CONCLUSÕES

Este trabalho alcançou os objetivos propostos, pois uma nova metodologia de ensaio foi desenvolvida permitindo a caracterização e a quantificação de teores críticos de fases intermetálicas presentes no aço inoxidável duplex UNS S31803 envelhecido isotermicamente a 870°C. Esta metodologia se mostrou eficaz, desde que seja utilizado um reagente que apresente seletividade aos elementos químicos presentes nas fases intermetálicas. A abordagem utilizada, por meio da análise dos resultados de um conjunto de técnicas centrada na técnica de voltametria linear permitiu concluir que:

- ❑ Os ataques eletrolíticos empregando reagentes conhecidos quando realizados de acordo com parâmetros propostos na literatura foram eficientes para revelar seletivamente as fases intermetálicas no aço UNS S 31803, entretanto a correta distinção entre a fase sigma e fase chi só foi possível por meio da microscopia eletrônica de varredura, de modo que a quantificação por microscopia ótica quando o ataque foi realizado com KOH se refere a fração de fase sigma e chi.
- ❑ As simulações efetuadas com os softwares *Thermocalc* e *Dictra* mostram uma boa correlação entre a quantidade superficial de fase sigma obtida por metalografia quantitativa utilizando o reagente KOH e a fração obtida por difusão a partir da ferrita. Nos intervalos onde os valores da simulação não coincidiram, foi possível explicar as diferenças obtidas em termos de fatos contidos na literatura.
- ❑ A técnica de voltametria linear apresenta elevada sensibilidade à presença de fases intermetálicas na estrutura do aço inoxidável duplex UNS S 31803, sendo possível aperfeiçoá-la por meio dos parâmetros de controle: velocidade de varredura e concentração do eletrólito.
- ❑ A sensibilidade da técnica se deve a escolha do eletrólito seletivo e do emprego do eletrodo de trabalho com dimensões reduzidas, que apresenta um comportamento distinto em relação aos eletrodos convencionais.
- ❑ A precisão do experimento pode ser melhorada pela padronização das condições de superfície, como o lixamento e uniformização da área de

exposição do eletrodo. A correta compreensão desses fenômenos permitiu a instrumentação de uma célula eletrolítica com a qual foi possível a obtenção de medidas de elevada precisão.

- ❑ Empregando-se velocidades de varredura de 1 e 2 mV/s e concentrações de KOH de 2 e 3 mol/L foi possível a distinção de amostras de teores de fase sigma em até 0,2% em área, sendo este o diferencial deste método de ensaio em relação as técnicas eletroquímicas concorrentes. Nestas condições foi possível a observação de picos em diferentes regiões de potencial associados à oxidação do cromo e molibdênio presentes nas fases sigma e chi, sendo esta, uma forma de caracterização eletroquímica do material.
- ❑ A concentração de KOH 3 mol/L e 2 mV/s, permitiu a determinação de teores de fases deletérias de 0,9 % em área, e também a melhor distinção entre valores mais elevados de fases deletérias. A condição de KOH 3 mol/L e 1 mV/s, permitiu a determinação de teores de 0,2% em área e mostrou-se ser uma condição limite para o sistema em estudo.
- ❑ A metodologia de ensaio aqui é desenvolvida é sensível a fatores microestruturais tais como os efeitos de anisotropia e do tempo de solubilização.

## 6.2. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- ❑ Utilizar a técnica de voltametria linear para investigar sua sensibilidade perante a precipitação de fase  $\alpha'$  proveniente do mecanismo de decomposição espinoidal observada em 475°C nos aços inoxidáveis duplex.
- ❑ Utilizar a técnica de voltametria linear para verificar a possibilidade de utilização da mesma na medida do grau de sensitização dos aços inoxidáveis.
- ❑ Criar uma normatização para definir esta metodologia de ensaio proposta.
- ❑ Realizar novos tratamentos térmicos em faixas de temperatura que promovam a precipitação de carbeto e verificar a sensibilidade da técnica para a detecção destes.
- ❑ Aumentar o tempo de tratamento térmico na temperatura de 870°C para verificar se há modificação no parâmetro de densidade de carga para maiores tempos de tratamento térmico.

- ❑ Utilizar o software *thermocalc* para determinar a partição dos elementos de liga nas diferentes fases do aço duplex e buscar uma correlação com a resposta eletroquímica obtida.
- ❑ Utilizar a técnica de determinação de dureza por nanoindentação para tentar determinar a nanodureza individual das fases sigma e chi e correlacionar os resultados obtidos pela técnica de voltametria linear.
- ❑ Realizar a quantificação de fase sigma e chi pela Técnica de Difração de Elétrons Retroespalhados (EBSD) e comparar os resultados pela técnica de metalografia quantitativa por diferentes fontes de imagens tais como microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura.
- ❑ Efetuar um estudo sobre a influência da textura e verificar se existe uma orientação cristalográfica preferencial que favoreça o aparecimento de fases intermetálicas.
- ❑ Realizar as medidas no material com diferentes tamanhos de grão, visando determinar a influência deste parâmetro para com as medidas realizadas.
- ❑ Determinar a influência da temperatura nas medidas (verificar quais os limites em que a técnica pode ser utilizada).
- ❑ Utilizar um eletrodo de referência constituído de algum metal que apresente estabilidade nas soluções utilizadas, visando minimizar o potencial de junção líquida que é responsável pelo deslocamento da curva com para potenciais mais negativos com o aumento da concentração do eletrólito.



## 7. REFERÊNCIAS

- (1) UNNIKRISHNAN, K.; MALLIK, A. K. Aging Behaviour of a Duplex Stainless Steel. **Materials Science and Engineering**. v. 95, p. 259-265, 1987.
- (2) CHEN, T.H.; WENG, K.L.; YANG, J.R. The effect of high-temperature exposure on the microstructural stability and toughness property in a 2205 duplex stainless steel. **Materials Science and Engineering A**. v. 338, p. 259-270, 2002.
- (3) LUIZ, J.; CASTRO, G. DE; et al. Detecção de pequenos teores de fase sigma e avaliação dos seus efeitos na resistência à corrosão do aço inoxidável duplex UNS S31803. **Engevista**. v. 8, n.2, p. 77-82, 2006.
- (4) LOPEZ, N. CID, M. PUIGGALI, M. Influence of  $\sigma$ -phase on mechanical properties and corrosion resistance of duplex stainless. **Corrosion Science**. v. 41, p. 504-520, 1999.
- (5) ORTIZ, N. CURIEL, F.F. LOPEZ, V.H. RUIZ, A. Evaluation of the intergranular corrosion susceptibility of UNS S3180 duplex stainless steel with thermoelectric power measurements. **Corrosion Science**. v. 69, p. 236-244, 2013.
- (6) CHANDRA, K. SINGHAL, R. KAIN, V. RAJA, V.S. Low temperature embrittlement of duplex stainless steel: Correlation between mechanical and electrochemical behavior. **Materials Science and Engineering A**. v.527, p. 3904-3912, 2010.
- (7) DENG, B. WANG, Z. JIANG, Y. SUN, T. XU, J. LI, J. Effect of thermal cycles on the corrosion and mechanical properties of UNSS 31803 duplex stainless steel. **Corrosion Science**. v. 51, p. 2969-2975, 2009.
- (8) SILVA, E.M.; ALBUQUERQUE, V.H.C. LEITE, J.P. VARELA, A.C.G. MOURAC, E.P. TAVARES, J.P. Phase transformations evaluation on a UNS S31803 duplex stainless steel based on nondestructive testing **Materials Science and Engineering A**. v. 516, p. 126-130, 2009.
- (9) DOMÍNGUEZ-AGUILAR, M.A.; NEWMAN, R.C. Detection of deleterious phases in duplex stainless steel by weak galvanostatic polarization in alkaline solution. **Corrosion Science**. v. 48, p. 2560-2576, 2006.
- (10) MAGNABOSCO, R.; Caluscio, D. S. Intermetallic Phases Formation During Short Aging between 850°C and 950°C of a Superduplex Stainless Steel. **Journal of Materials Research and Technology**. v. 1, n. 2, p. 71-74, 2012.

- (11) SHAIKH, H. SIVAIBHARASI, N. SASI, B. ANITA, T. AMIRTHALINGAM, R. RAO, B.P.C. JAYAKUMAR, T. KHATAK, H.S. RAJ, B. Use of eddy current testing method in detection and evaluation of sensitisation and intergranular corrosion in austenitic stainless steels. **Corrosion Science**. v. 48, p. 1462-1482, 2006.
- (12) ASSIS, K. S. SOUSA, F.V.V.; MIRANDA, M.; MARGARIT-MATTOS, I.C.P.; VIVIER, V. MATTOS, O. R. Assessment of electrochemical methods used on corrosion of superduplex stainless steel. **Corrosion Science**. v. 59, p. 71-80, 2012.
- (13) ZEMPULSKI, Paulo Roberto, S. **Correlação de propriedades eletroquímicas da fase sigma com propriedades mecânicas e metalográficas em aços inoxidáveis duplex SAF2205**. 2011, 121 f. Dissertação (Mestrado Engenharia Mecânica). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.
- (14) MONYPENNY, J.H.G. **Stainless steels in Industry**. 3. Ed. London : Chapman & Hall LTD, 1951.
- (15) A.J. SEDRICKS, **Corrosion of Stainless Steels**, 2. Ed. New York: John Wiley and Sons, 1996, p. 47–74.
- (16) DAVIS, J.R. **Stainless Steel – ASM Specialty Handbook**. ASM International. EUA. 2ª Edição, 1996.
- (17) IMOIA: International Molybdenum association. **Orientações práticas para o processamento dos aços inoxidáveis duplex**. 2º ed. 2009.
- (18) CHARLES, J., FARIA, R.A. Aços inoxidáveis duplex e aplicações em óleo e gás: uma revisão incluindo a nova oferta da Arcelor Mittal. 2008.
- (19) SOLOMON, H. D. DEVINE Jr., T. M. Duplex stainless steels – a tale of two phases. In: **Duplex stainless steels – conference proceedings**. ASM Metals Park: Ohio 1982, p. 693-756.
- (20) LIPPOLD, J.C.; KOTECKI, D. J.; **Welding Metallurgy and weldability of stainless steels**. 1º Ed: John Wiley & Sons, 2005.
- (21) OUTOKUMPU: **Handbook of stainless steel**. Finland, 2013.
- (22) SENATORE, M.; FINZETTO, L.; PEREA, E. Estudo comparativo entre os aços inoxidáveis dúplex e os inoxidáveis AISI 304L/316L, **Revista escola de Minas**. v. 60, n. 1, p. 175–181, 2007.
- (23) FONSECA, C.S.; PINHEIRO, I.P. Influence of heat input on the morphology of the austenite and the quantity of phases in welded duplex stainless steels. **Revista matéria**. p. 227–234, 2016.

- (24) RAMÍREZ LONDOÑO, A. J. **Precipitação de fases intermetálicas e austenita secundária na ZAC de soldagens multipasse de aços inoxidáveis duplex**. Tese de doutorado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. São Paulo, 2001.
- (25) FERREIRA, J.A. Boas práticas na soldagem de tubulações de Aços Inoxidáveis Duplex e Superduplex, utilizando o processo GTAW. **ENSOLD 2012 – Encontro de soldagem da PETROBRAS**. 2012.
- (26) HALL, E. O; ALGIE, S. H. The sigma phase. **Metallurgical Reviews**, v. 11, p. 61-88, 1966
- (27) POHL, M.; STORZ, O.; et al. Effect of intermetallic precipitations on the properties of duplex stainless steel. **Materials Characterization**, v. 58, n. 1, p. 65–71, 2007.
- (28) BADJI, R.; BOUABDALLAH, M.; et al. Phase transformation and mechanical behavior in annealed 2205 duplex stainless steel welds. **Materials Characterization**, v. 59, n. 4, p. 447-453, 2008.
- (29) VITEK, M.J.; DAVID, S.A. The sigma phase transformation in austenitic stainless steel. **Welding Research Supplement**. p. 106s-111s. 1986.
- (30) WENG, K.; CHEN, H.; et al. The low-temperature aging embrittlement in a 2205 duplex stainless steel. **Materials Science and Engineering: A**, v. 379, n. 1-2, p. 119-132, 2004.
- (31) CHAN, K.W.; TJONG, S.C. Effect of Secondary Phase Precipitation on the Corrosion Behavior of Duplex Stainless Steels. **Materials** v.7, p. 5268–5304, 2014.
- (32) NILSSON, J. O. Super duplex stainless steels. **Materials science and technology**, v. 8 p. 685-700, 1992.
- (33) HALL, E. O. ALGIE, S. H. The sigma phase. **Metallurgical reviews**, v.11, p. 61-88, 1966.
- (34) Dos Santos, Daniella Caluscio. **Estudo das transformações de fase isotérmicas do aço UNS S31803 envelhecido entre 700°C e 950°C**. 2013, 303f. Doutorado em Engenharia Aeronáutica e Mecânica, Área de Materiais e processos de Fabricação. Instituto Tecnológico de Aeronáutica-ITA. São José dos Campos, 2013.
- (35) ELMER, J.W.; PALMER, T.A.; SPECHT, E.D. Direct Observations of Sigma Phase Formation in Duplex Stainless Steels using In Situ Synchrotron X-Ray Diffraction. **Metallurgical Transactions A**. n.3, v.38A, p. 464-475, 2007.
- (36) TCC<sup>TM</sup> **Thermo-calc software User's Guide, version S**, Stockholm Technology Park, Sweden.

- (37) WESSMAN, S.; PETTERSSON, R.; HERTZMAN, S. On phase equilibria in duplex stainless steels. **Steel Research International**, v. 81, n.5, p. 337-346, 2010.
- (38) SOUZA, C.M.; ABREU, H.F.G.; TAVARES, S.S.M.; REBELLO, J.M.A. The  $\sigma$  phase formation in annealed UNS S31803 duplex stainless steel: Texture aspects. **Materials Characterization**, v. 59, p. 1301-1309, 2008.
- (39) ELMER, J.W.; PALMER, T. A.; ET AL. In situ observations of sigma phase dissolution in 2205 duplex stainless steel using synchrotron X-ray diffraction. **Materials Science and Engineering: A**, v. 459, n. 1-2, p. 151-155, 2007.
- (40) LI, X.; MIODOWNIK, A.P.; SAUNDERS, N. Modelling of materials properties in duplex stainless steels. **Materials Science and Technology**, v. 18, p. 861-868, 2002.
- (41) KIM, Y.; CHUMBLEY, L.S.; et al. Determination of isothermal transformation diagrams for sigma-phase formation in cast duplex stainless steels CD3MN and CD3MWCuN. **Metallurgical and materials transactions**. v. 35A, p. 3377-3386, 2004.
- (42) K.H. LO, C.H. SHEK, J.K.L. LAI, Recent developments in stainless steels. **Materials Science and Engineering R**. v. 65, p. 39-104, 2009.
- (43) POHL, M.; STORZ, O.; GLOGOWSKI, T. Effect of intermetallic precipitations on the properties of duplex stainless steel. **Materials Characterization**, n.58, p. 65-71, 2007.
- (44) CALLIARI, I.; ZANESCO, M.; RAMOUS, E. Influence of isothermal aging on secondary phases precipitation and toughness of a duplex stainless steel SAF 2205. **Journal of Materials Science**. n. 41, p. 7643-7649, 2006.
- (45) TAVARES, S.S.M.; NORONHA, R.F. DE; et al. 475 ° C Embrittlement in a Duplex Stainless Steel UNS S31803. **Materials Research**. v. 4, n. 4, p. 237-240, 2001.
- (46) MAGNABOSCO, Rodrigo **Influencia da microestrutura no comportamento eletroquímico do aço inoxidável UNS S31803 (SAF 2205)**. 2001, 181 f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais). Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.
- (47) ROMANA, Raquel, **Cinética de formação de fase sigma entre 700°C e 900°C no aço inoxidável superduplex UNS S322750 (SAF 2507)**. 2009, 79 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) Centro Universitário da FEI. São Bernardo do Campo, 2009.
- (48) SANTOS, D.C. DOS; MAGNABOSCO, R. Kinetic Study to Predict Sigma Phase Formation in Duplex Stainless Steels. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 47, n. 4, p. 1-12, 2016.

- (49) BRANDI, S. D.; PADILHA, A. F. Precipitação de fase sigma em aços inoxidáveis ferríticos-austeníticos com microestrutura dúplex. **INOX'90 (seminário)**, p. 135-152, 1990.
- (50) SANTOS, D.C. dos; MAGNABOSCO, R.; et al. Influence of sigma phase formation on pitting corrosion of an aged UNS S31803 duplex stainless steel. **Corrosion**, v. 69, n. 9, p. 900–911, 2013.
- (51) MICHALSKA, J.; SOZAŃSKA, M. Qualitative and quantitative analysis of  $\sigma$  and  $\chi$  phases in 2205 duplex stainless steel. **Materials Characterization**, v. 56, n. 4-5, p. 355–362, 2006.
- (52) ENGLER, O.; RANDLE, V. **Introduction to texture analysis: Macrotecture, Microtexture and Orientation mapping**. 2.ed. London: CRC Press, 2010.
- (53) MICHALSKA, J.; CHMIELA, B. Phase analysis in duplex stainless steels: Comparison of EBSD and quantitative metallographic methods. In: **IOP Conf. Series Materials Science Engineering**, 2014.
- (54) **ASTM Nondestructive Testing Handbook, Ultrasonic Testing**, vol. 7, 2nd ed., ASTM, New York, 1991.
- (55) VIGNAL, V.; KRAWIEC, H.; et al. The use of local electrochemical probes and surface analysis methods to study the electrochemical behaviour and pitting corrosion of stainless steels. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 15, p. 4994-5001, 2007.
- (56) DENG, B.; JIANG, Y.; et al. Critical pitting and repassivation temperatures for duplex stainless steel in chloride solutions. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 16, p. 5220-5225, 2008.
- (57) GAO, J.; JIANG, Y.; et al. Investigation of selective corrosion resistance of aged lean duplex stainless steel 2101 by non-destructive electrochemical techniques. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 24, p. 5830-5835, 2009.
- (58) ASM Handbook, **Nondestructive Evaluation and Quality Control**, vol. 17, 9<sup>th</sup> ed., The Materials Information Society, New York, 1989.
- (59) NORMANDO, P.G.; MOURA, E.P.; et al. Ultrasound, eddy current and magnetic Barkhausen noise as tools for sigma phase detection on a UNS S31803 duplex stainless steel. **Materials Science and Engineering: A**, v. 527, n. 12, p. 2886–2891, 2010.
- (60) TAVARES S.S.M.; J.M.PARDAL, GUERREIRO, J.L.; GOMES, A.M.; SILVA, M.R. Magnetic detection of sigma phase in duplex stainless steel UNS S 31803. **Journal of Magnetism and Magnetic materials**. v. 322, p. L29-133, 2010.
- (61) LO, K.H. Use of a.c. Magnetic Susceptibility for Temperature Measurement and Discrimination Between Spinodal Decomposition and Sigma Phase Formation. **Journal of Nondestructive Evaluation**, v. 30, n. 1, p. 41-46, 2011.

- (62) LO, K.H.; KWOK, C.T.; et al. Characterisation of duplex stainless steel subjected to long-term annealing in the sigma phase formation temperature range by the DL-EPR test. **Corrosion Science**, v. 53, n. 11, p. 3697–3703, 2011.
- (63) MÜRI, Pedro. **Avaliação crítica do ensaio de reativação eletroquímica potenciodinâmica aplicado a aços inoxidáveis austeníticos**. 2011, 54 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.
- (64) WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. 1. Ed. São Paulo: Edusp – Editora da Universidade de São Paulo, 2003.
- (65) International Organization for Standardization. **Corrosion of Metals and Alloys—Electrochemical Potentiokinetic Reactivation Measurement Using the Double Loop Method** (Based on Cihal’s Method); ISO 12732:2006;: Geneva, Switzerland, 2009.
- (66) CIHAL, V.; STEFEC, R. On the development of electrochemical potentiokinetic method. **Electrochimica Acta**. v. 46, p. 3867-3877, 2001.
- (67) BARRETO, A.D.G.; ANDRADE, T.C. SILVA, C.C. MIRANDA, H. C. Utilização do equipamento de ensaio EPR-DL de campo na detecção de fase sigma. **Tecnol. Metal. Mater. Miner.** v. 11, n. 2, p. 146-154, 2014.
- (68) AMADOU, T.; SIDHOM, H.; et al. Double loop electrochemical potentiokinetic reactivation test optimization in checking of duplex stainless steel intergranular corrosion susceptibility. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 35, n. 11, p. 3499–3513, 2004.
- (69) PEREZ, M.; MASSARDIER, V.; et al. Thermoelectric power applied to metallurgy: Principle and recent applications. **International Journal of Materials Research**, v. 100, n. 10, p. 1461–1465, 2009.
- (70) ASTM G150-99, **Standard Test Method for Electrochemical Critical Pitting Temperature**. American Society for Testing and Materials (ASTM International), 1999.
- (71) MATHIESEN, T., JENSEN, C. **Rapid corrosion test for detecting intermetallic phases in duplex stainless steels**. In: NACE corrosion 2013, Orlando, mar., 2013.
- (72) BARD, A. J. e FAULKNER, L.R. **Electrochemical Methods**. Fundamentals and Applications. EUA: John Wiley & Sons, Inc., 2. Ed. 2001.
- (73) BRETT, C. M. A. e BRETT, A. M. O. **Electrochemistry**. Principles, Methods, and Applications. EUA: Oxford University Press Inc., 1. Ed. 1993.
- (74) H. A. LAITISES; I. M. KOLTHOFF A Study of Diffusion Processes by Electrolysis with Microelectrodes. **Journal of the chemical American society**. p. 1344-1349. Mannesota 1939.

- (75) H. A. LAITISES; I. M. KOLTHOFF. Voltammetry with stationary microelectrodes of Platinum wire. **The Journal of physical chemistry**. p. 1960- 1979. Mannesota, 1940.
- (76) EISBERG, R.; RESNICK, R. **Quantum physics of Atoms, Molecules, Solids, Nuclei, and Particles**. John wiley & sons, New York, 1979.
- (77) GILMAN, B. J. J. electrolytic etching - the sigma phase steels. **Transactions of the A.S.M.** v.44, 1951, p. 566-600.
- (78) ASTM A 276 – 02a **Standard Specification for Stainless Steel Bars and Shapes**.
- (79) POTGIETER J. H.; VISSER, P. Potentiostatic etching of duplex stainless steels and high chromium white cast irons. **Materials Science and technology**. v. 9, p. 336-342, 1993.
- (80) ASM INTERNATIONAL. **Metals Handbook: Metallography and Microstructures**. 9.Ed. The Materials Information Company. 1992
- (81) JACKSON, E.M.L.E.M.; VISSER, P.E. De; et al. **Distinguishing Between Chi and Sigma Phases in Duplex Stainless Steels Using Potentiostatic Etching / J.** v. 190, p. 185–190, 1993.
- (82) ELLINGER GA. Oxalic acid as an electrolytic reagent for stainless steel. **Transactions of American Society for Metals**. p. 26–31, v. 24, 1936.
- (83) AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS: **ASTM E1245-03: Standard practice for determining the inclusion or second phase constituent content of metals by automatic image analysis**: Estados Unidos, 2003
- (84) LLORCA-ISERN, N.; LÓPEZ-LUQUE, H.; et al. Identification of sigma and chi phases in duplex stainless steels. **Materials Characterization**, v. 112, p. 20–29, 2016.
- (85) PASCHOAL, M.B.; ROMANA, R.; MAGNABOSCO, R.; Quantificação de fases intermetálicas em aço inoxidável superduplex por esterologia quantitativa – Efeito de diferentes fontes de imagens. **Tecnol. Metal. Mater. Miner.** p. 310–317, 2015.
- (86) M. SCHWIND, J. KÄLLQVIST, J.-O. NILSSON, J. ÅGREN, AND H.-O. ANDRÉN: **Acta Materialia**, 2000, vol. 48, pp. 2473-81.
- (87) ELMER, J.W.; PALMER, T. A.; e al. In situ observations of sigma phase dissolution in 2205 duplex stainless steel using synchrotron X-ray diffraction. **Materials Science and Engineering: A**, v. 459, n. 1-2, p. 151–155, 2007.
- (88) LI, X.; MIODOWNIK, A.P.; SAUNDERS, N. Modeling of materials properties in duplex stainless steels. **Materials Science and Technology**. v. 18, p. 861-868, 2002.

- (89) KIM, Y.; CHUMBLEY, L.S.; et al. Determination of isothermal transformation diagrams for sigma-phase formation in cast duplex stainless steels CD3MN and CD3MWCuN, **Metallurgical and materials transactions**. v. 35A, p. 3377-3386, 2004.
- (90) WESSMAN, S.; KARLSSON, L.; et al. Computational thermodynamics study of the influence of tungsten in superduplex stainless weld metal computational thermodynamics study of the influence of tungsten in superduplex stainless weld metal. **Welding in the world**. v. 56, p. 79–87, 2012.
- (91) HASKEL, H.L.; SANCHES, L.S.; et al. Avaliação da Técnica de Voltametria Linear para Determinação Quantitativa de Fase Sigma no Aço Inoxidável Duplex UNS S31803, **Revista soldagem & inspeção**. v. 20, n. 3, p. 333–346, 2015.
- (92) BASTOS, A.C.; DIAS, S.A.S.; DIAMANTINO, T.C.; FERREIRA, M.G.S. **Uma introdução a técnica de SVET**. Corrosão e proteção de materiais, v. 32, n. 2, p. 50-57, 2013.
- (93) LANDROT, G. **Kinetics and mechanisms of chromium (III) oxidation and Precipitation on manganese oxides, in real-time and at the Molecular level**. Tese de doutorado. (doutorado em ciências do solo), Universidade de Delaware, 2010.
- (94) HULL, N.M. The anodic oxidation of molybdenum in hydroxide ion solutions. **Electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry**. Preliminary note, v.30, 1971.
- (95) BHATTACHARYA, A.; SINGH, P.M. Electrochemical behaviour of duplex stainless steels in caustic environment. **Corrosion Science**, v. 53, n. 1, p. 71–81, 2011.
- (96) Souza, E.C. De; Fortulan, C.A.; et al. Influence of Ferrite Phase Content on the Electrochemical Properties of Duplex Stainless Steels. **Material Research**. v. 20 n. 1, p. 21-29, 2017.
- (97) Junior, A.F.; Otubo, J.; et al. Ferrite Quantification Methodologies for Duplex Stainless Steel. **Journal of Aerospace Technology and Management**, v. 8, n. 3, p. 357–362, 2016.



## APÊNDICES

Os itens aqui referidos são mencionados no texto e por questões de estética e para facilitar a leitura são apresentados fora do corpo principal.

APÊNDICE A: Análise das fontes de erros experimentais

APÊNDICE B: Voltamogramas do aço inoxidável duplex.

- B.1: Voltamogramas obtidos em solução de KOH 0,3 mol/L e 10 mV/s
- B.2: Voltamogramas obtidos em solução de KOH 0,5 mol/L e 10 mV/s
- B.3: Voltamogramas obtidos em solução de KOH 1 mol/L e 10 mV/s
- B.4: Voltamogramas obtidos em solução de KOH 0,3 mol/L e 5 mV/s
- B.5: Voltamogramas obtidos em solução de KOH 0,5 mol/L e 5 mV/s
- B.6: Voltamogramas obtidos em solução de KOH 0,7 mol/L e 5 mV/s
- B.7: Voltamogramas obtidos em solução de KOH 1 mol/L e 5 mV/s
- B. 8 Voltamogramas obtidos em solução de KOH 0,5 mol/L e 2 mV/s.
- B.9: Voltamogramas obtidos em solução de KOH 1 mol/L e 2 mV/s.
- B.10: Voltamogramas obtidos em solução de KOH 2 mol/L e 2 mV/s.
- B.11: Voltamogramas obtidos em solução de KOH 1 mol/L e 1 mV/s.
- B.12: Voltamogramas obtidos em solução de KOH 3 mol/L e 1 mV/s.

APÊNDICE C: Deconvoluções realizadas nos voltamogramas do aço UNS S 31803 sobre diferentes condições de tratamento térmico em solução de KOH 3 mol/L e 2 mV/s.

APÊNDICE D: Voltamogramas do aço UNS S 31803 submetido ao tratamento térmico de solubilização a 1100°C em diferentes tempos.

## APÊNDICE A: Análise das fontes de erros experimentais

A metodologia de ensaio propõe a medição de correntes da ordem de micro a nano Amperes, logo estas medidas são influenciadas por uma série de fatores experimentais de modo que cabe aqui uma discussão acerca das fontes de erros experimentais que podem estar presentes durante a realização dos ensaios. A teoria de erros classifica os erros experimentais como:

I Erros grosseiros: que estão relacionados à prática incorreta da atividade experimental por parte do experimentador.

II Erros sistemáticos: que ocorrem e se conservam durante medidas sucessivas, tendo como origem, defeitos do instrumento, método de medida e, ação permanente de causas externas. Os erros sistemáticos podem se subdividir em: erros sistemáticos instrumentais; erros sistemáticos teóricos; erros sistemáticos ambientais; erros sistemáticos devido a falhas de procedimento do experimentador.

No contexto de realização do experimento, os erros grosseiros podem ser provenientes de diferentes fontes: do preparo da solução a ser utilizada (métodos de medição de volume, pesagem, limpeza das vidrarias etc); da montagem do experimento, que envolve a identificação das corretas condições para o funcionamento do experimento, correta conexão dos cabos, formação de bolha de ar no interior do eletrodo de referência. Este tipo de erro normalmente é indicado diretamente no painel do dispositivo (potenciostato) e a sua não correção pode acarretar danos permanentes ao equipamento.

Em relação aos erros sistemáticos instrumentais, pode-se destacar a sensibilidade do dispositivo, a calibração do mesmo, formação de bolhas de ar no interior da célula, impedindo o contato da solução eletrolítica com o eletrodo de trabalho, deslocamento de potencial do eletrodo de referência devido às consecutivas reações de oxidação-redução que ocorrem no mesmo a todo instante.

Os erros sistemáticos teóricos envolvem diretamente a metodologia utilizada, no que diz respeito à quantificação da quantidade de fases por microscopia, no tratamento dos dados (traço da linha de base, cálculo da integral).

Os erros experimentais devido à falha de procedimento do experimentador envolvem desde a realização das voltametrias até o cálculo da densidade de carga, onde merece destaque o processo de lixamento das amostras que pode injetar um erro devido

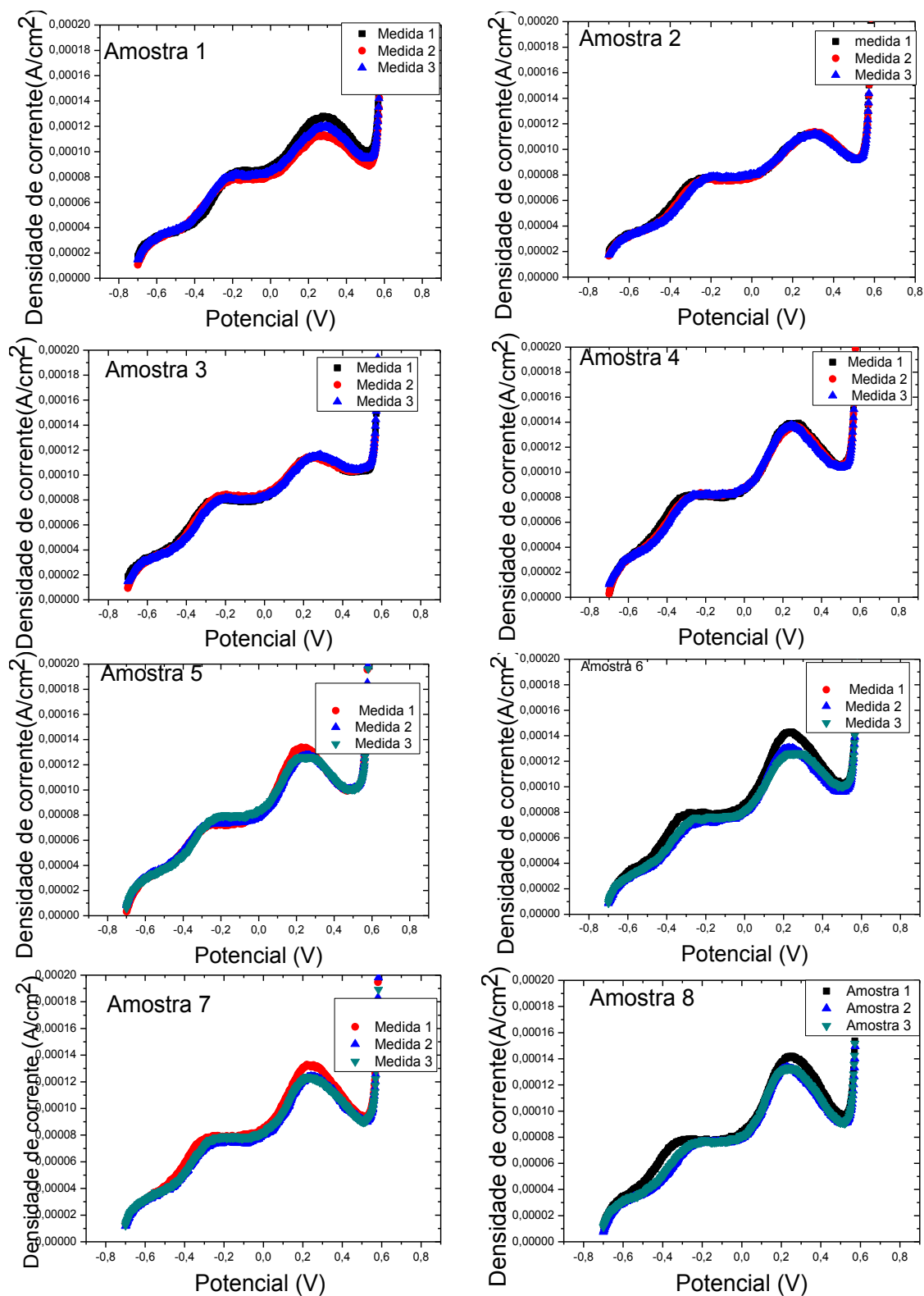
ao tipo de abrasivo da lixa, a verificação da ocorrência de vazamentos do eletrólito por meio da célula eletrolítica e quanto ao processo de determinação do pico de densidade de corrente para o cálculo da densidade de carga. A minimização deste erro é feita com a utilização do software que determine a corrente de pico, no entanto este procedimento ainda pode estar sujeito a um erro de paralaxe.

E os sistemáticos ambientais como ruído proveniente de oscilações da rede elétrica, interferência magnética e elétrica de campos externos ao experimento, aterramento correto e variações de pressão ambiente.

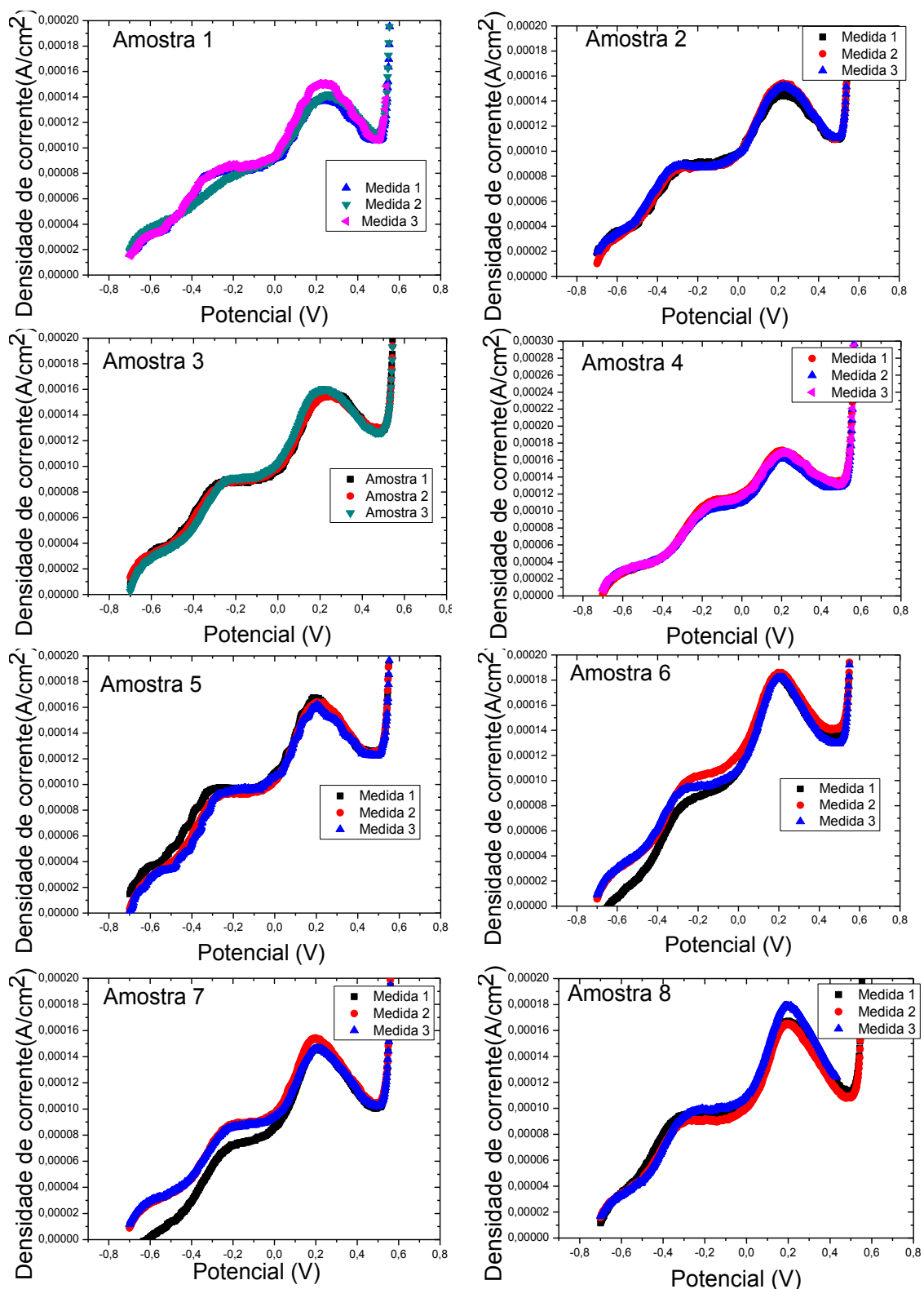
Outro aspecto a ser discutido envolve os quesitos de exatidão e precisão das medidas. A exatidão é associada à proximidade da medida do valor verdadeiro enquanto que a precisão está associada à dispersão dos resultados. Desta forma, o controle da exatidão do experimento deve levar em conta o correto preparo do reagente utilizado, a calibração do potenciostato e a manutenção do eletrodo de referência. Enquanto que a precisão pode ser controlada pela padronização do procedimento de medição e pela adequada instrumentação da célula eletrolítica da forma que foi realizado.

# APÊNDICE B: Voltamogramas do aço inoxidável duplex.

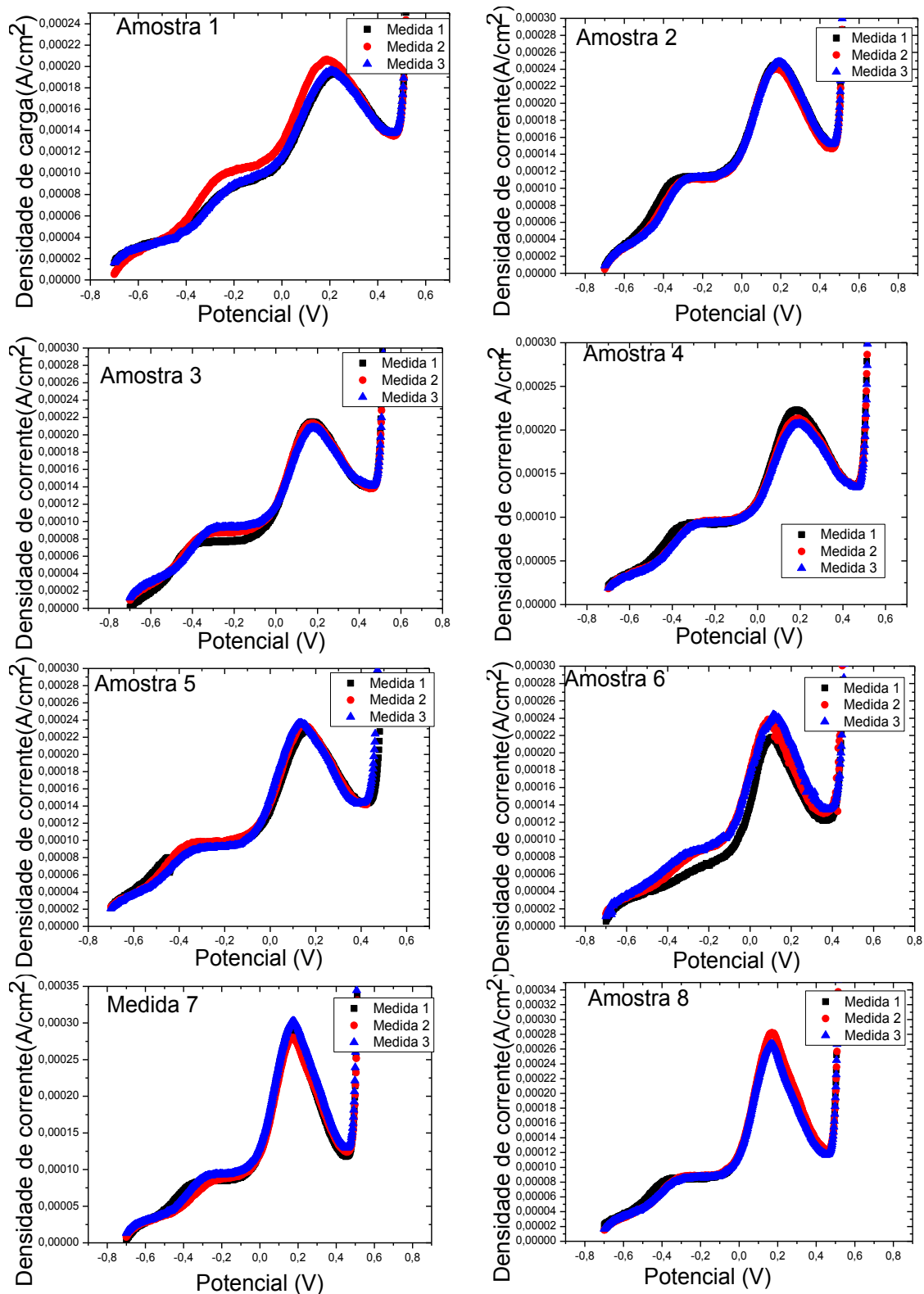
## B. 1: Voltamogramas obtidos em solução de KOH 0,3 mol/L e 10 mV/S



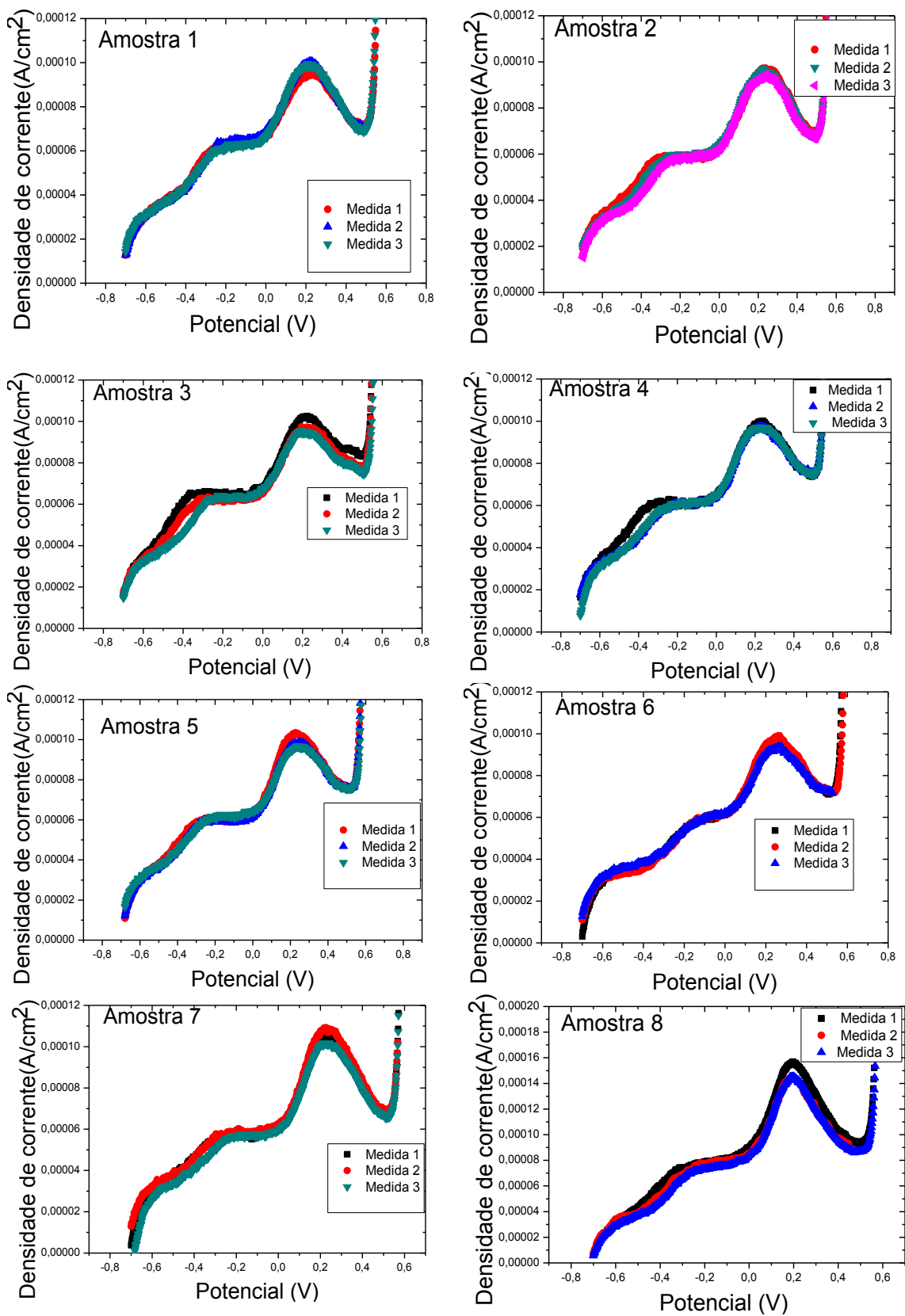
B.2: Voltamogramas obtidos em solução de KOH 0,5 mol/L e 10 mV/s



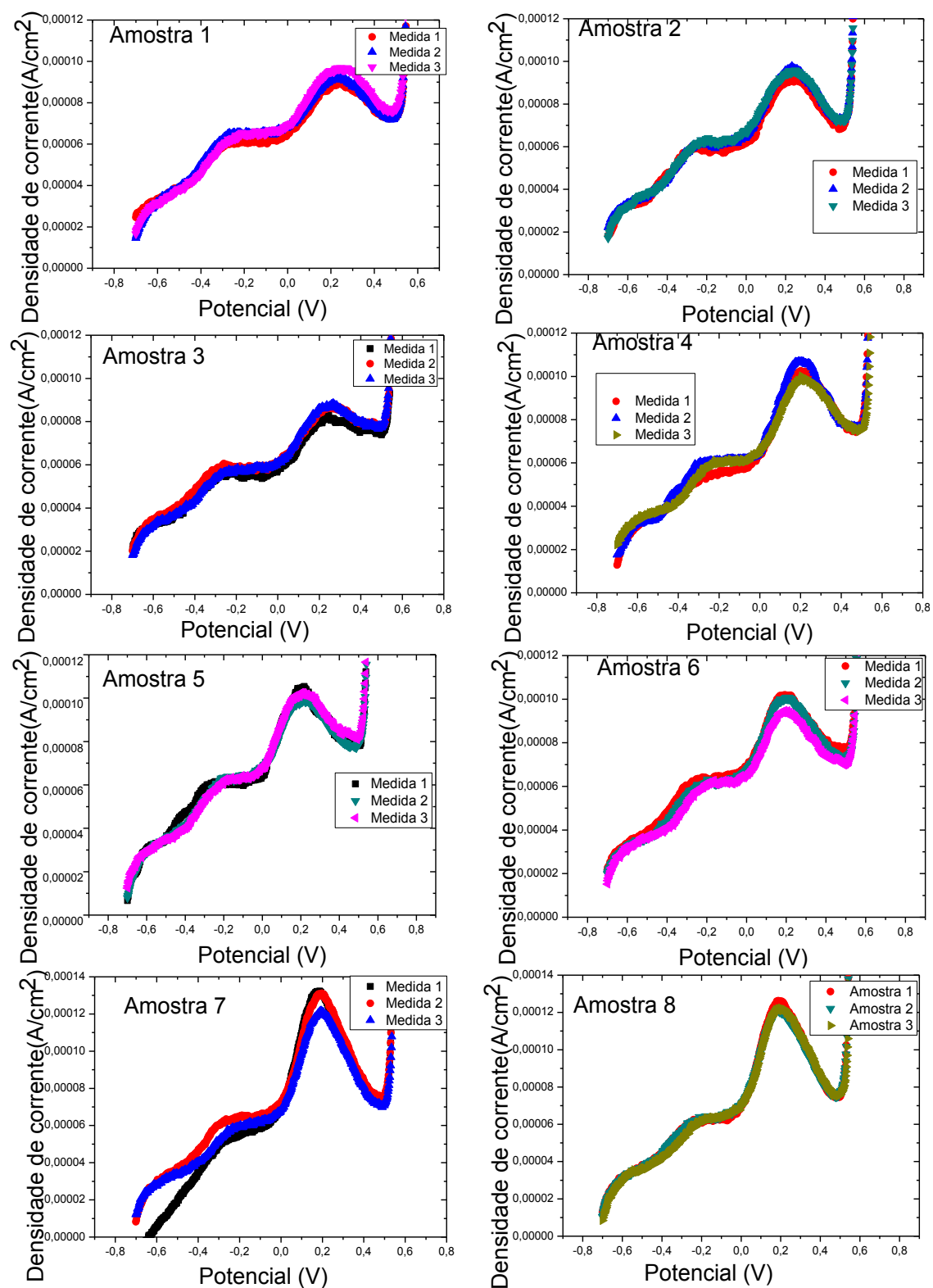
B.3: Voltamogramas obtidos em solução de KOH 1 mol/L e 10 mV/s



B.4: Voltamogramas obtidos em solução de KOH 0,3 mol/L e 5 mV/S

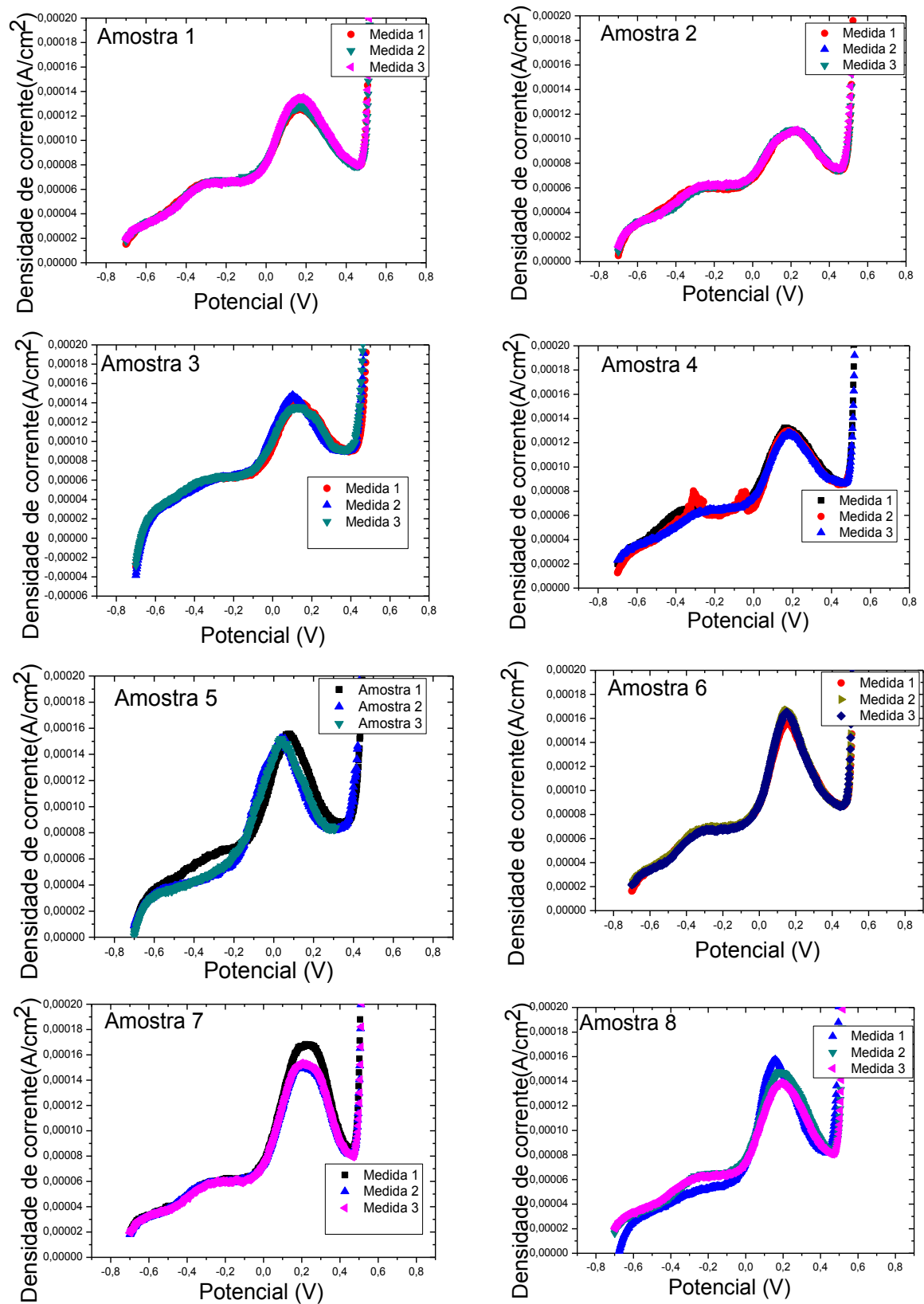


B.5: Voltamogramas obtidos em solução de KOH 0,5 mol/L e 5 mV/s

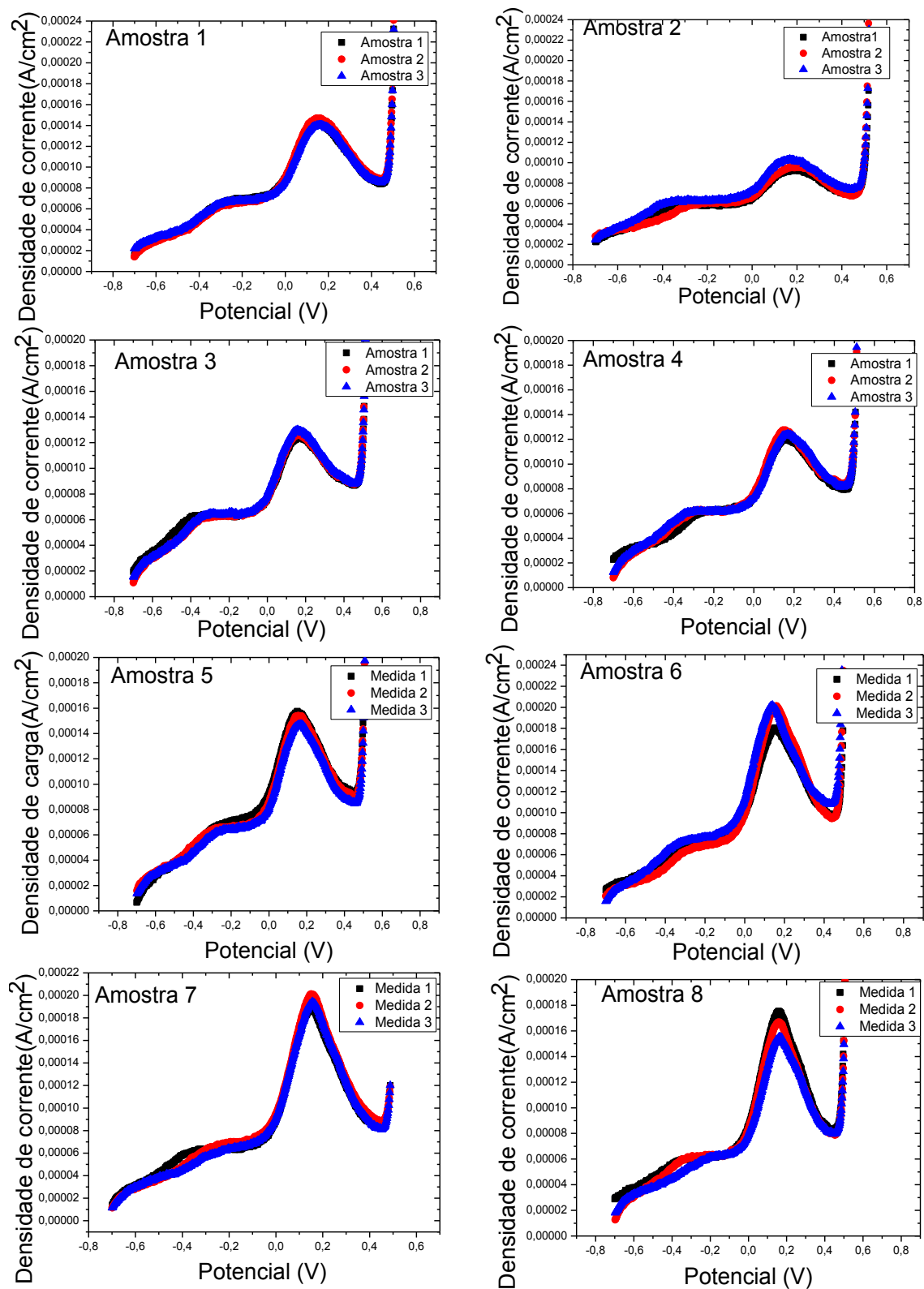




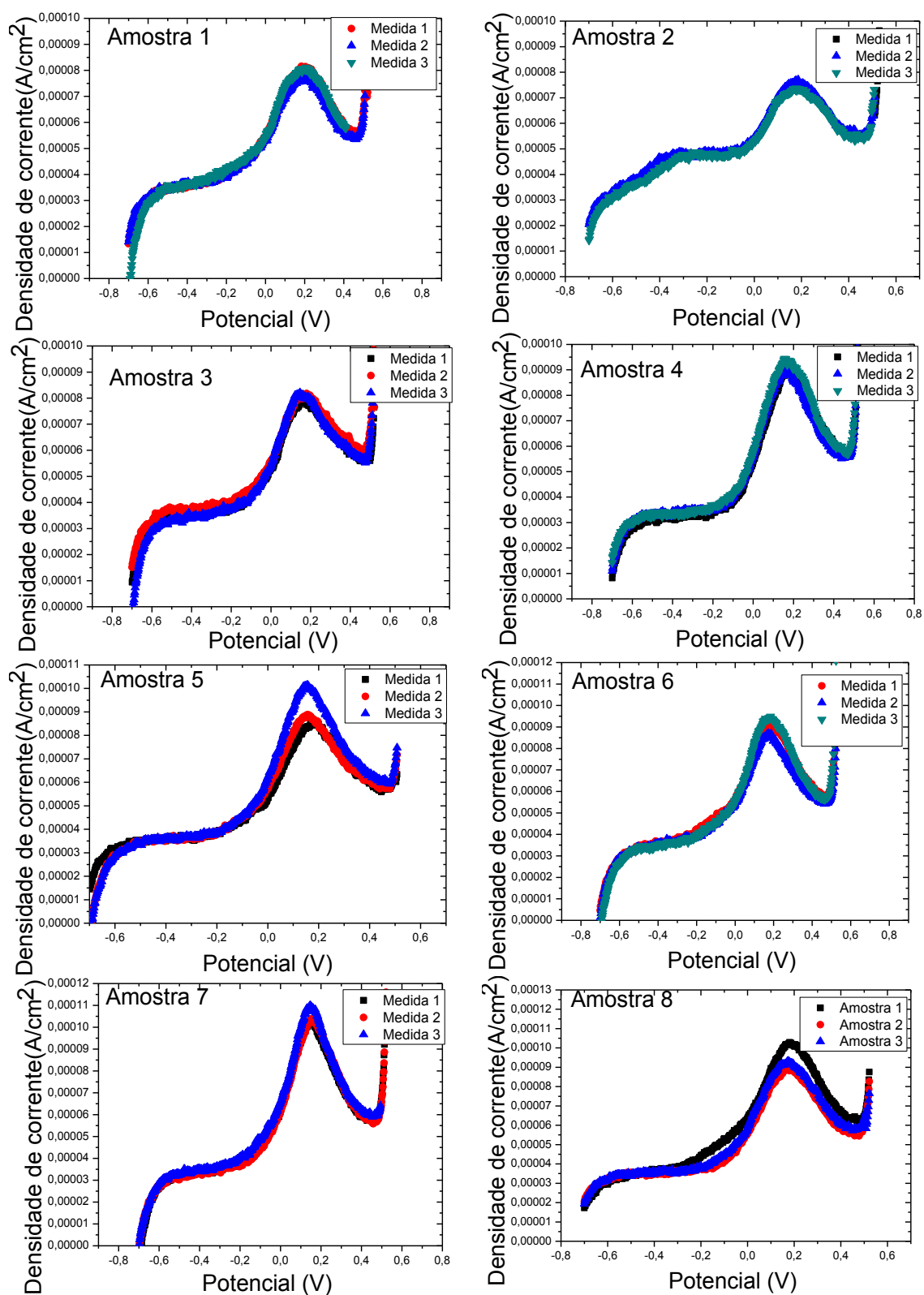
B.6: Voltamogramas obtidos em solução de KOH 0,7 mol/L e 5 mV/S



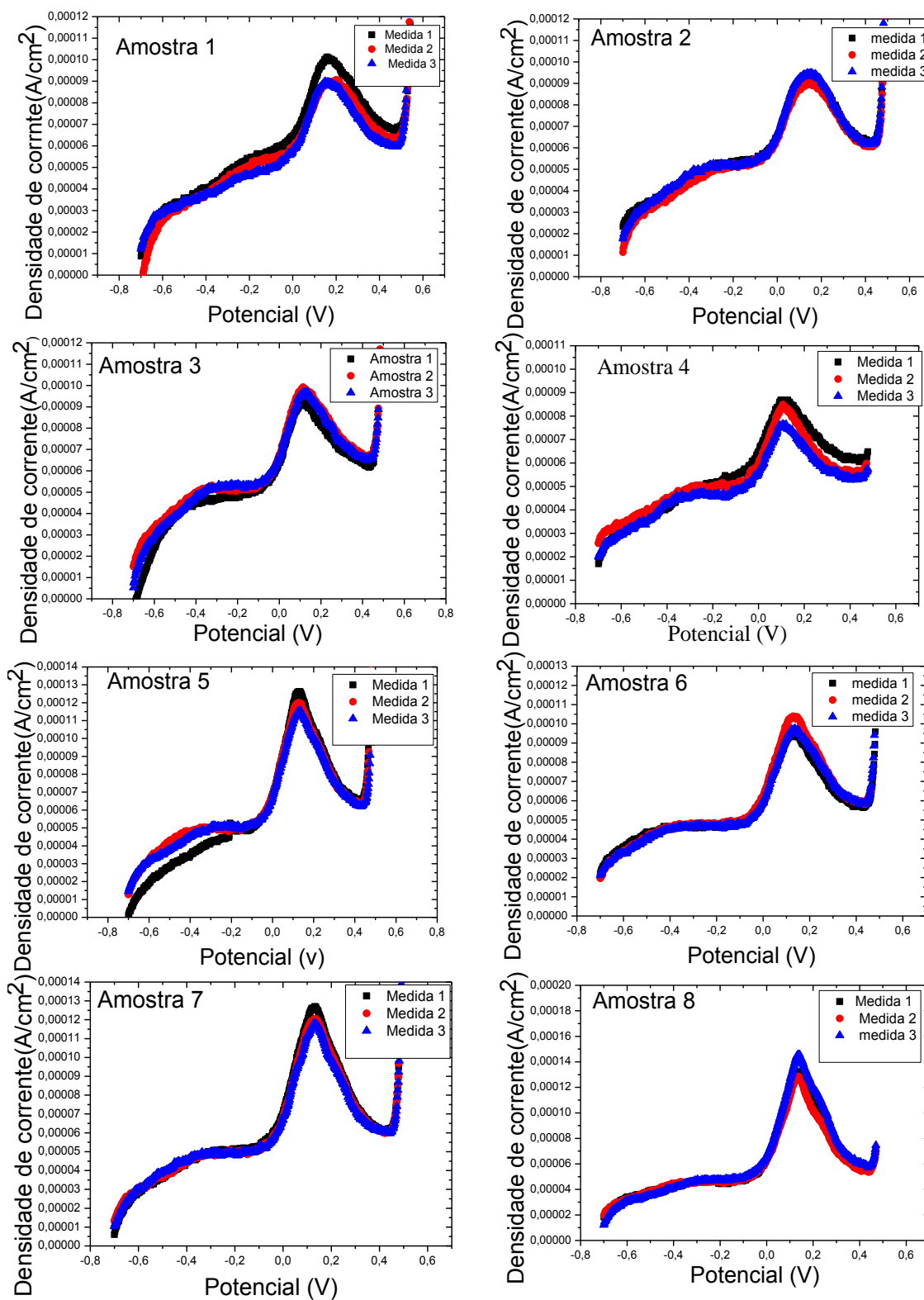
B.7: Voltamogramas obtidos em solução de KOH 1 mol/L e 5 mV/S



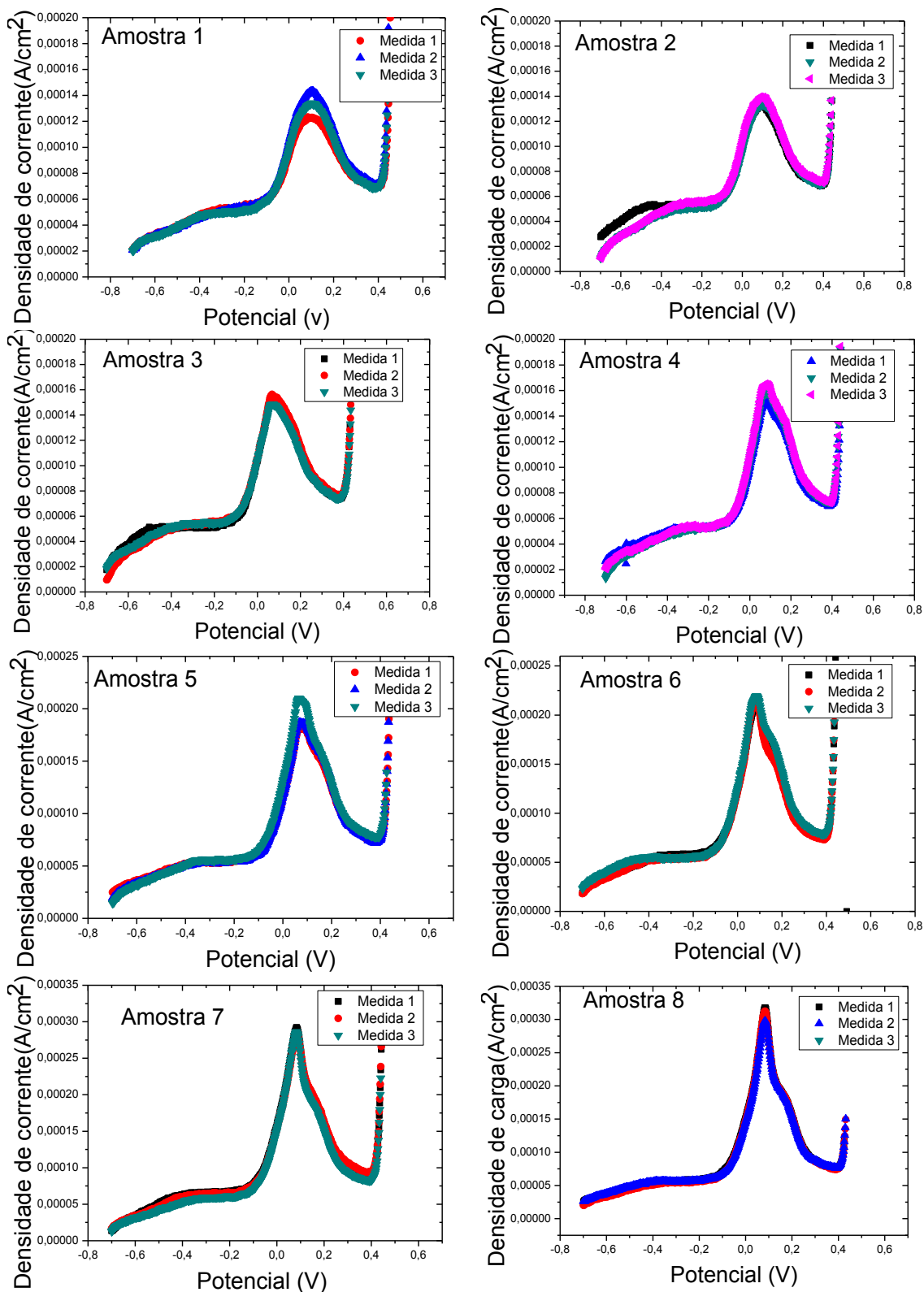
B. 8: Voltamogramas obtidos em solução de KOH 0,5 mol/L e 2 mV/s.



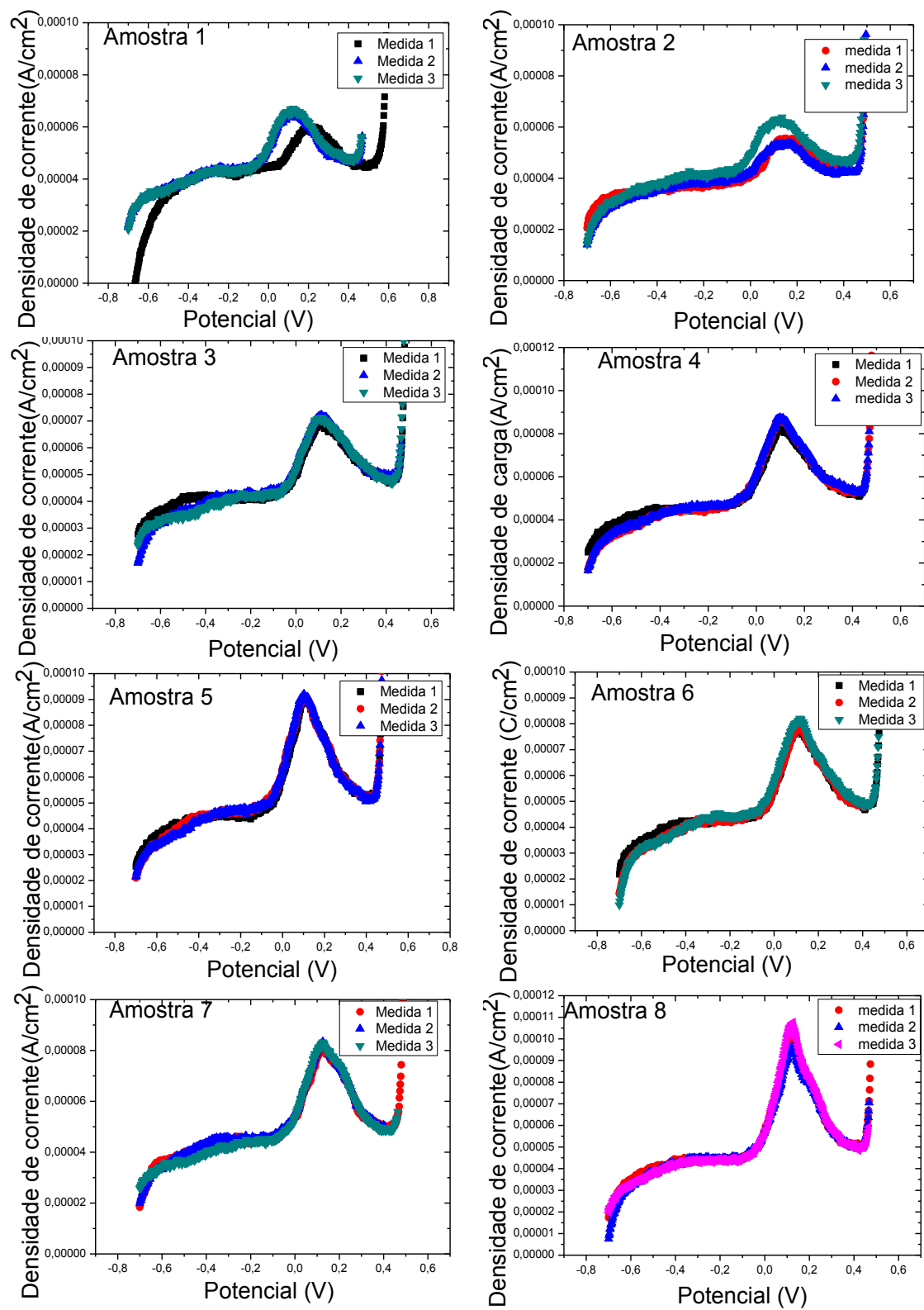
B.9: Voltamogramas obtidos em solução de KOH 1 mol/L e 2 mV/s.



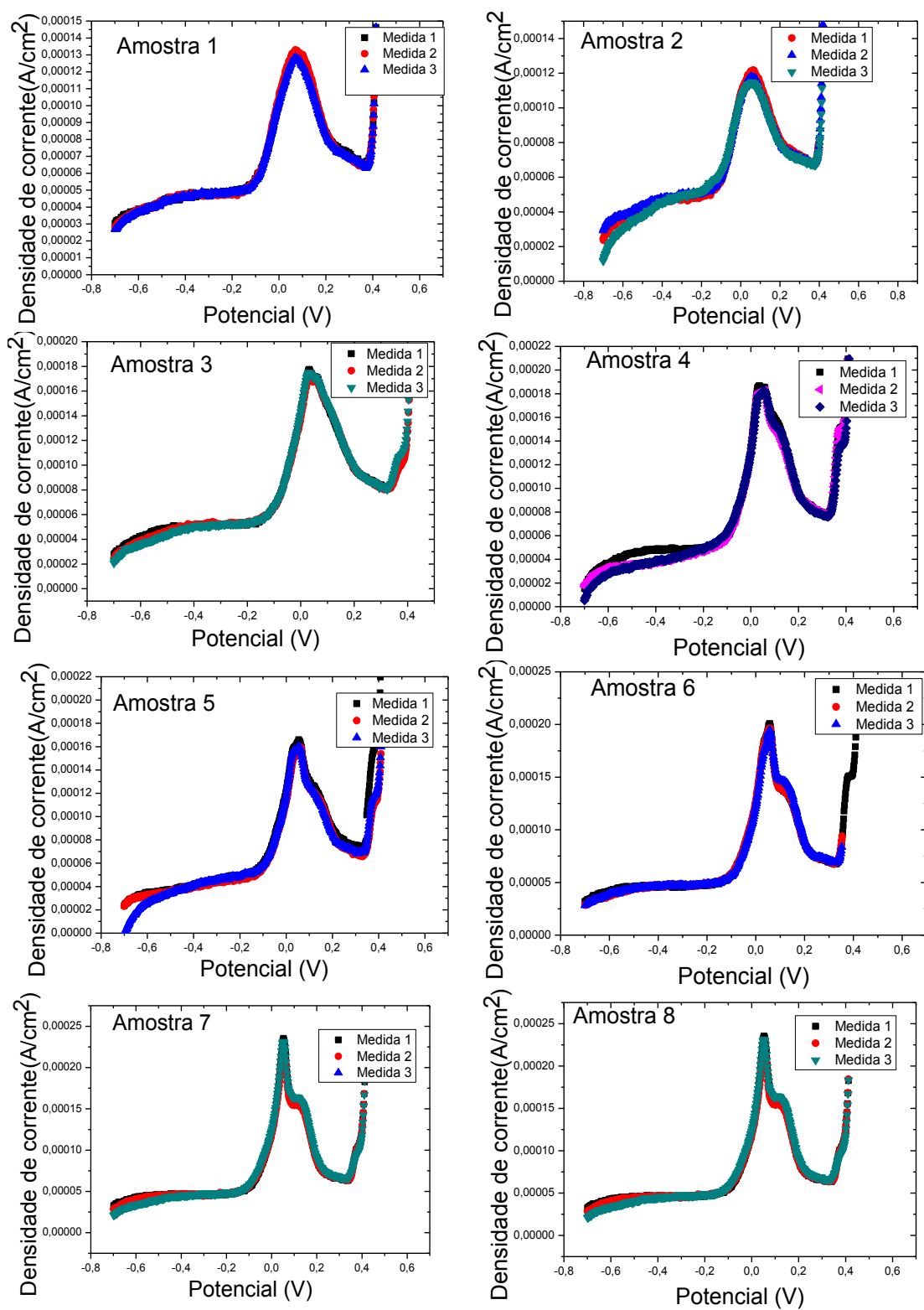
B.10: Voltamogramas obtidos em solução de KOH 2 mol/L e 2 mV/s.



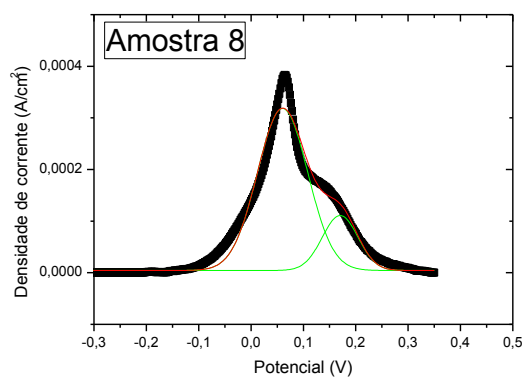
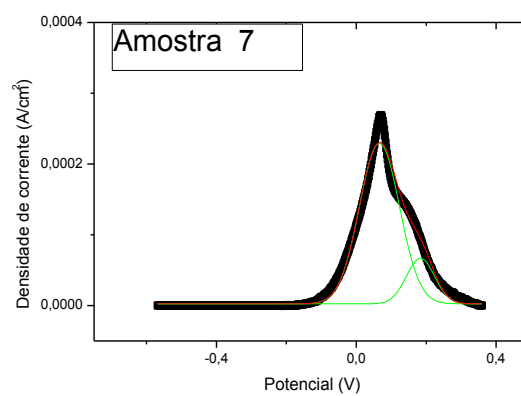
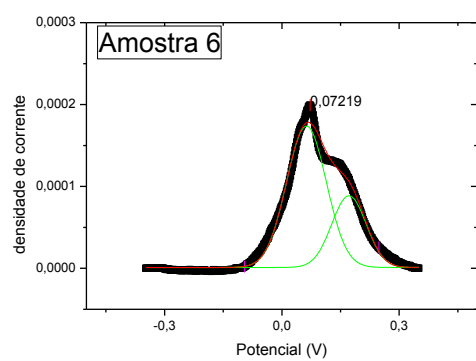
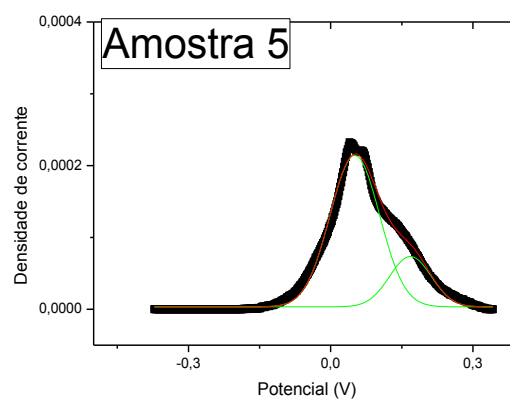
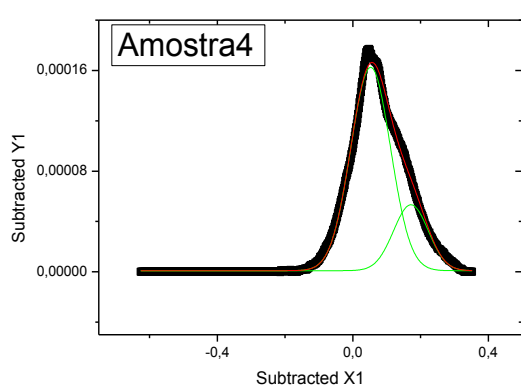
B.11: Voltamogramas obtidos em solução de KOH 1 mol/L e 1 mV/s.



B.12: Voltamogramas obtidos em solução de KOH 3 mol/L e 1 mV/s.

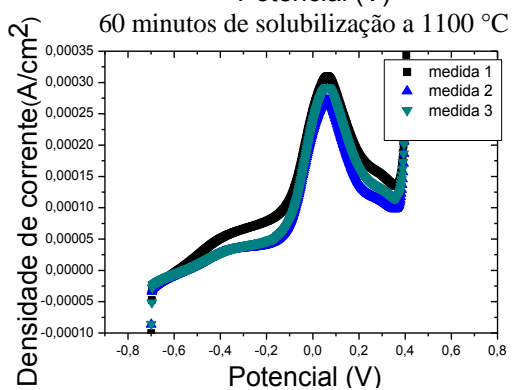
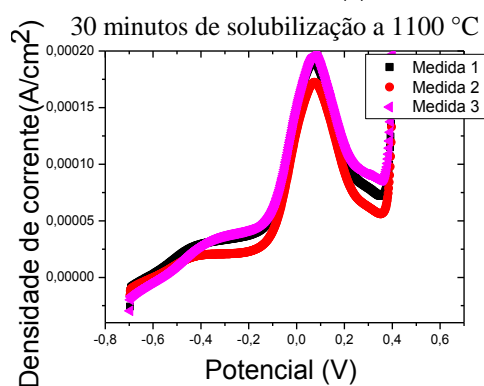
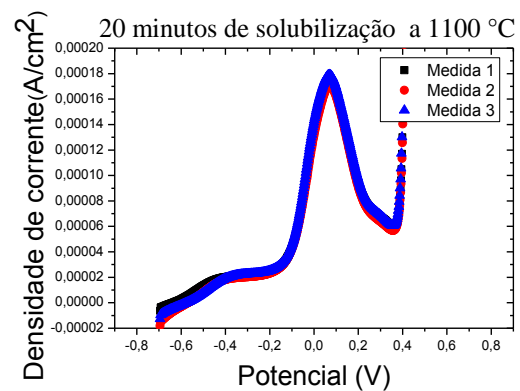
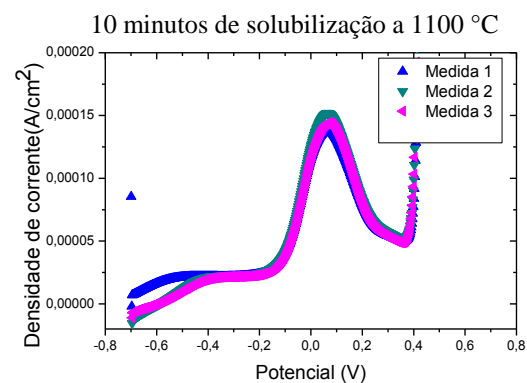


APÊNDICE C: Deconvoluções realizadas nos voltamogramas do aço UNS S 31803 sobre diferentes condições de tratamento térmico em solução de KOH 3 mol/L e 2 mV/s.





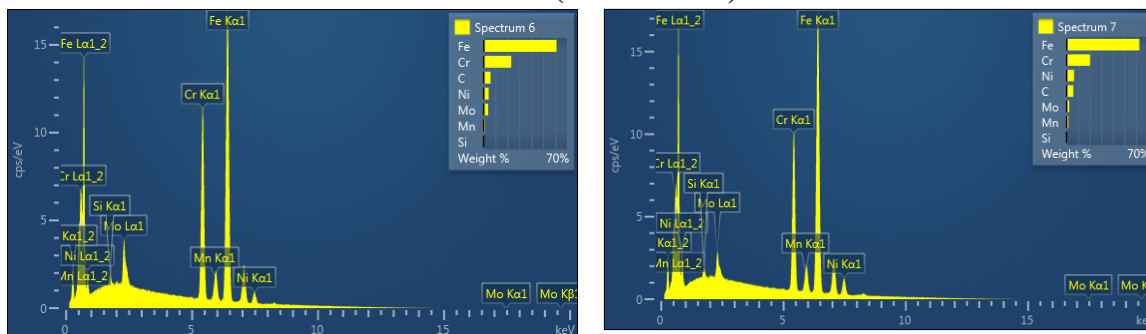
APÊNDICE D: Voltamogramas do aço UNS S 31803 submetido ao tratamento térmico de solubilização a 1100°C em diferentes tempos.



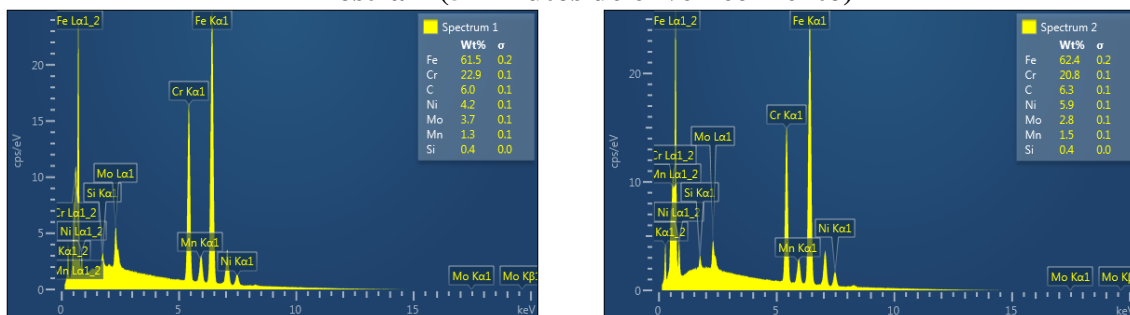
## ANEXOS

Anexo I: Espectros referentes aos pontos onde foram realizadas as análises de EDS nas diferentes fases do aço UNS S 31803.

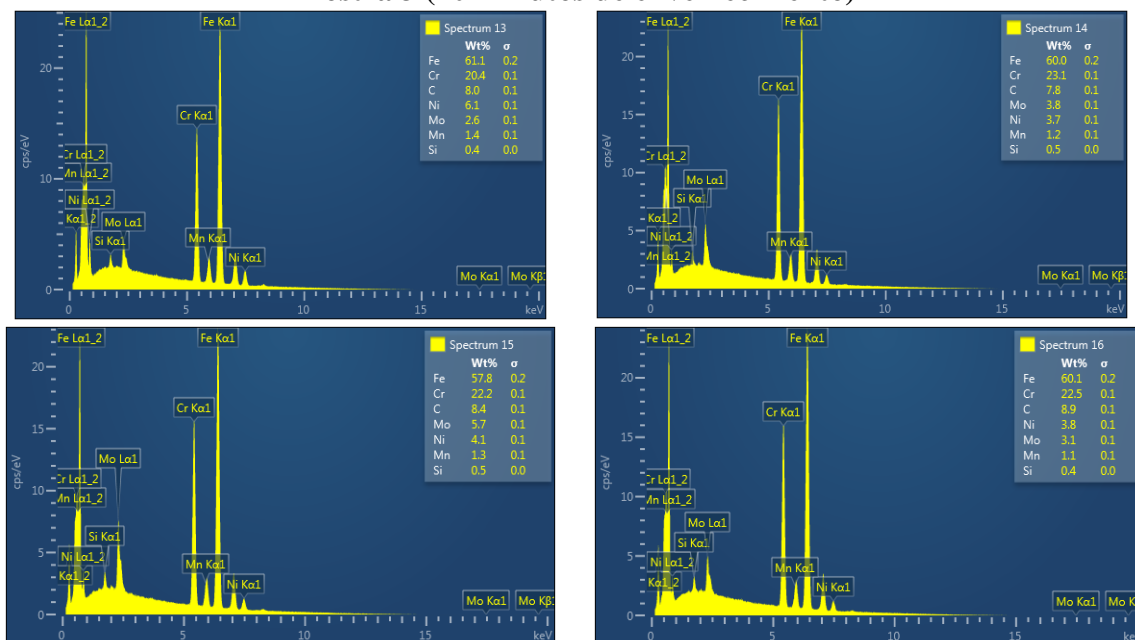
### Amostra 1 (solubilizado)



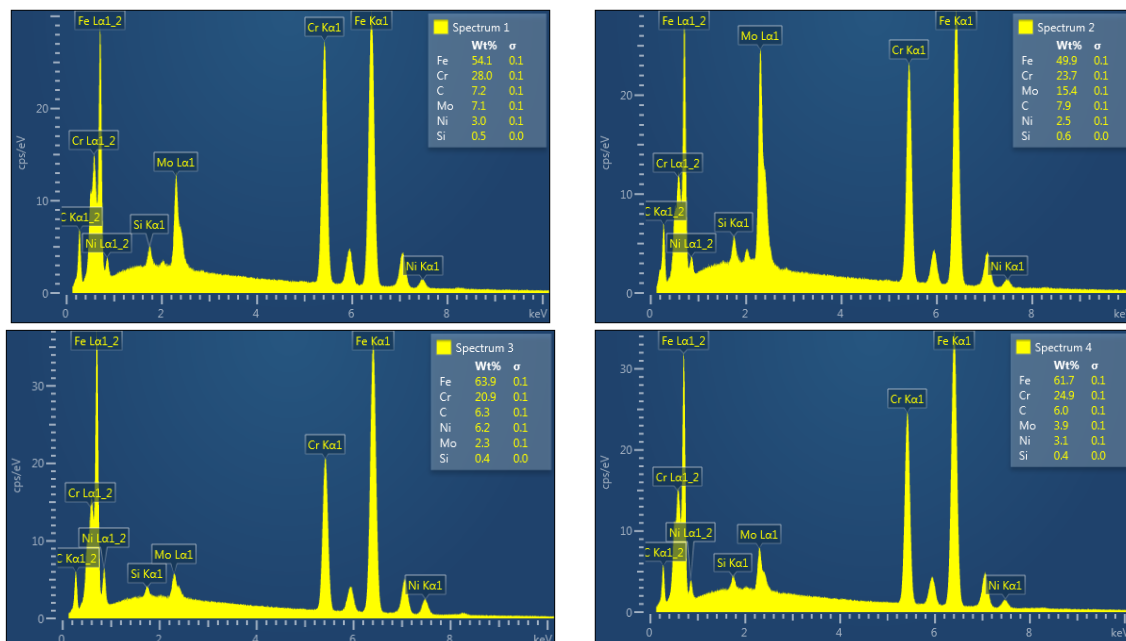
### Amostra 2 (5 minutos de envelhecimento)



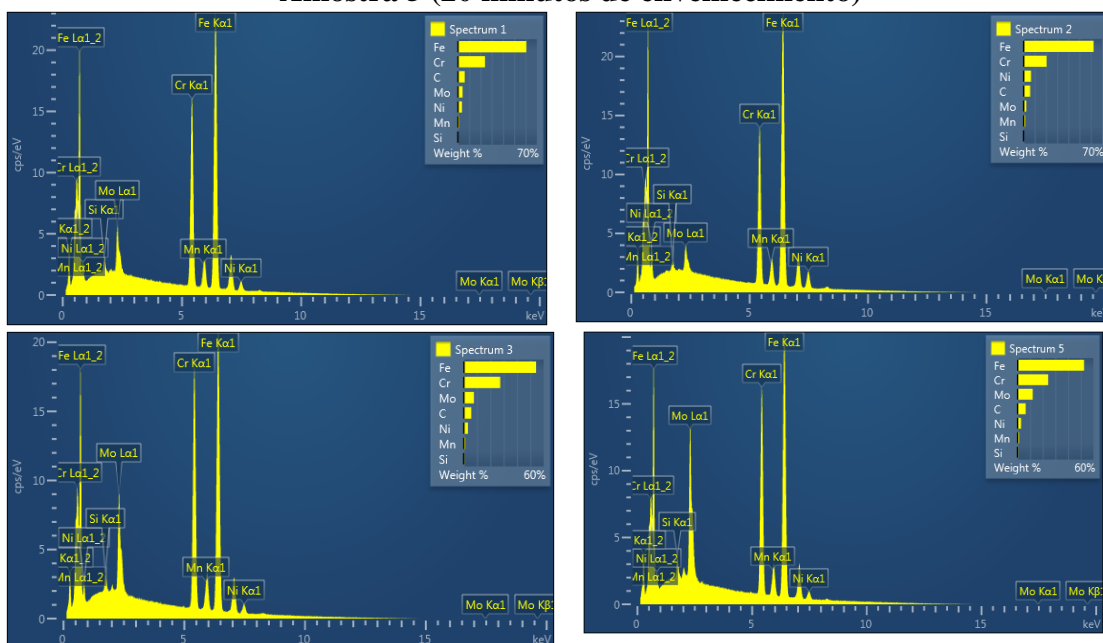
### Amostra 3 (10 minutos de envelhecimento)



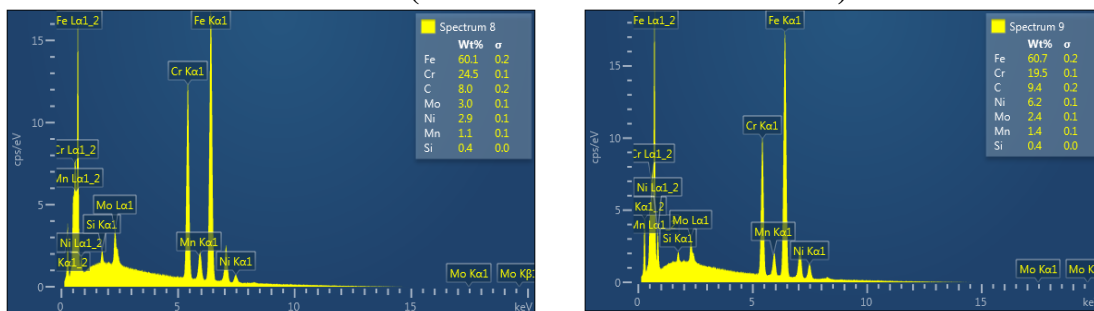
### Amostra 4 (15 minutos de envelhecimento)

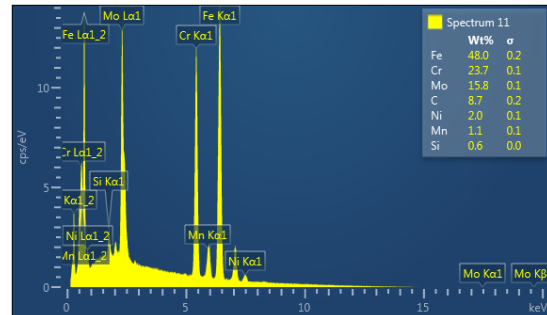
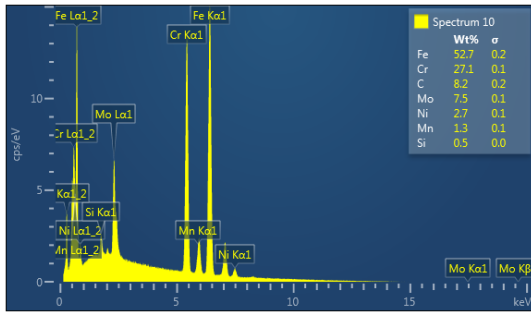


**Amostra 5 (20 minutos de envelhecimento)**

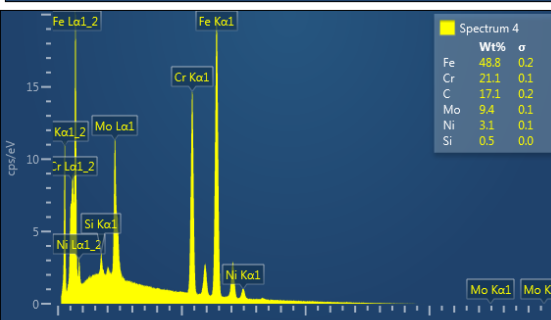
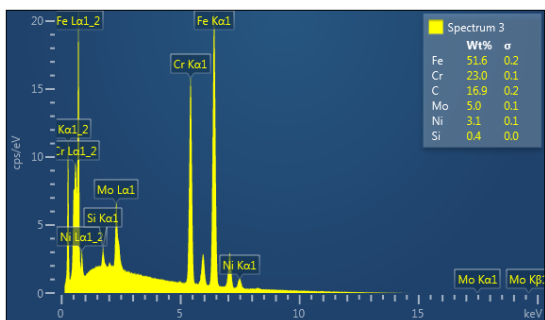
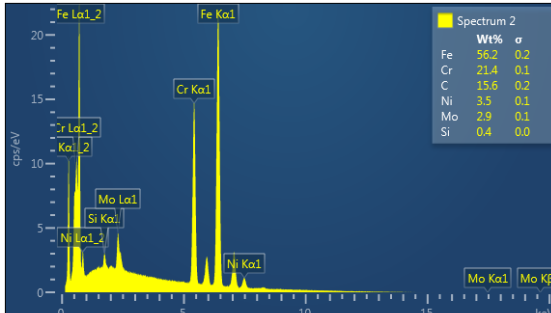
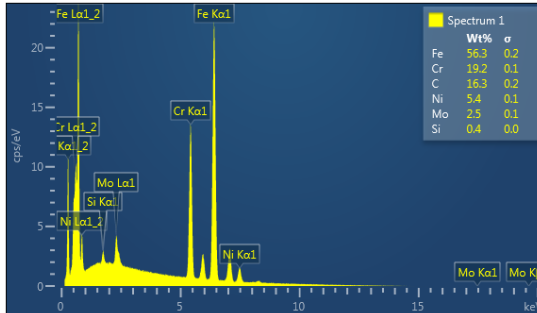


**Amostra 6 (25 minutos de envelhecimento)**





### Amostra 7 (30 Minutos de envelhecimento)



### Amostra 8 (60 minutos de envelhecimento)

